



(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 202432624 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 16 日

(21) 申請案號：112148727

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 14 日

(51) Int. Cl. :

*C08F8/42 (2006.01)**C08F130/08 (2006.01)**C08F220/28 (2006.01)**C08F220/32 (2006.01)**C08F230/08 (2006.01)**C08G59/26 (2006.01)**C08G59/40 (2006.01)**C09D133/14 (2006.01)**C09D143/00 (2006.01)**C09D163/10 (2006.01)**G03F7/11 (2006.01)**G03F7/16 (2006.01)**G03F7/40 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30) 優先權：2022/12/15 日本

2022-200258

(71) 申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)  
日本

(72) 發明人：緒方裕斗 OGATA, HIROTO (JP)；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 74 頁

(54) 名稱

阻劑下層膜形成用組成物

(57) 摘要

本發明係一種包含具有硼酸構造之聚合物(A)及溶劑(B)的阻劑下層膜形成用組成物。

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

阻劑下層膜形成用組成物

### 【中文】

本發明係一種包含具有硼酸構造之聚合物(A)及溶劑(B)的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、積層體、半導體元件的製造方法及圖案形成方法。

## 【先前技術】

【0002】於以往之半導體裝置的製造中，進行著藉由使用阻劑組成物之微影的微細加工。前述微細加工係如下述般的加工法：在矽晶圓等半導體基板上形成光阻組成物的薄膜，於其上介隔描繪有裝置的圖案的遮罩圖案，照射紫外線等活性光線並進行顯影，將所得之光阻圖案作為保護膜來對基板進行蝕刻處理，藉此，在基板表面形成對應於前述光阻圖案的微細凹凸。近年來，隨著半導體裝置的高積體化，所使用的活性光線，除了以往使用的i線(波長365nm)、KrF準分子雷射(波長248nm)、ArF準分子雷射(波長193nm)之外，在最先進的微細加工中EUV光(波長13.5nm)或EB(電子束)的實用化亦正在被研究。伴隨於此，來自半導體基板等的影響所導致的阻劑圖案形成不良變成嚴重的問題。因此，為了解決該問題，正廣泛研究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揭示一種包含具有鹵素原子之萘環的微影用下層膜形成組成物。專利文獻2揭示一種鹵化抗反射膜。專利文獻3揭示一種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]日本特表2005-526270號公報

[專利文獻3]國際公開2020/111068號公報

**【發明內容】**

[發明欲解決之課題]

**【0005】** 作為阻劑下層膜所要求的特性，可舉出例如與形成於上層的阻劑膜不發生互混(不溶於阻劑溶劑)、能夠以高感度形成阻劑圖案。

本發明係鑑於上述情況而成者，其目的在於提供一種可形成能夠以高感度形成阻劑圖案的阻劑下層膜之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之阻劑下層膜、積層體、半導體元件的製造方法及圖案形成方法。

[用以解決課題之手段]

**【0006】** 本發明人等為了解決上述課題，進行致力研

討的結果，發現可解決上述課題，從而完成具有以下主旨之本發明。

**【0007】**亦即，本發明包含以下態樣。

[1]一種阻劑下層膜形成用組成物，其包含具有硼酸構造之聚合物(A)及溶劑(B)。

[2]如[1]記載之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述硼酸構造為芳基硼酸構造。

[3]如[1]或[2]記載之阻劑下層膜形成用組成物，前述溶劑(B)包含選自由烷二醇單烷基醚及烷二醇單烷基醚的單羧酸酯所成群組中之至少一種。

[4]如[1]~[3]中任一項記載之阻劑下層膜形成用組成物，其進而包含交聯劑(C)。

[5]如[4]記載之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述交聯劑(C)為選自由胺基塑料交聯劑及酚醛塑料交聯劑所成群組中之至少1種。

[6]如[1]~[5]中任一項記載之阻劑下層膜形成用組成物，其進而包含硬化觸媒(D)。

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

[8]一種積層體，其具備半導體基板與如[7]記載之阻劑下層膜。

[9]一種半導體元件的製造方法，其包含：使用如[1]~[6]中任一項記載之阻劑下層膜形成用組成物於半導體基板上形成阻劑下層膜的步驟，以及

於前述阻劑下層膜上形成阻劑膜的步驟。

[10]一種圖案形成方法，其包含：使用如[1]~[6]中任一項記載之阻劑下層膜形成用組成物於半導體基板上形成阻劑下層膜的步驟，

於前述阻劑下層膜上形成阻劑膜的步驟，

對前述阻劑膜照射光或電子束，接著，將前述阻劑膜顯影，得到阻劑圖案的步驟，以及

將前述阻劑圖案使用作為遮罩，對前述阻劑下層膜進行蝕刻的步驟。

#### [發明之效果]

【0008】根據本發明，可提供一種可形成能夠以高感度形成阻劑圖案的阻劑下層膜之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之阻劑下層膜、積層體、半導體元件的製造方法及圖案形成方法。

#### 【實施方式】

(阻劑下層膜形成用組成物)

【0009】本發明之阻劑下層膜形成用組成物包含聚合物(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。

聚合物(A)具有硼酸構造。

藉由聚合物(A)具有硼酸構造，能夠以高感度形成阻

劑圖案。

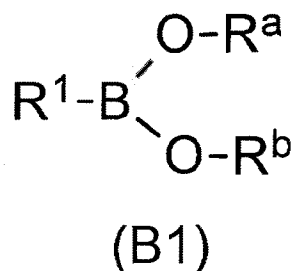
**【0010】**

<聚合物(A)>

聚合物(A)具有硼酸構造。

硼酸構造，例如為下述式(B1)表示的構造。

【化1】



(式(B1)中， $\text{R}^{\text{a}}$ 及 $\text{R}^{\text{b}}$ 分別獨立表示氫原子、碳原子數1~4之烷基、苯基或甲苯基。又， $\text{R}^{\text{a}}$ 及 $\text{R}^{\text{b}}$ 可一起形成碳原子數3~6之環構造。

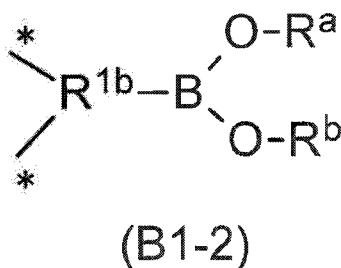
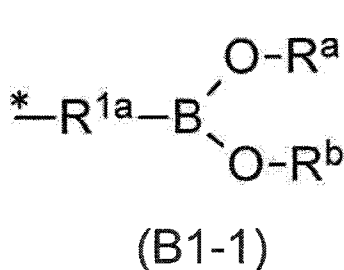
$\text{R}^1$ 表示2價以上的有機基。)

**【0011】**  $\text{R}^1$ 例如為2價或3價。

$\text{R}^1$ 為2價時，式(B1)係以下述式(B1-1)表示。

$\text{R}^1$ 為3價時，式(B1)係以下述式(B1-2)表示。

【化2】



(式(B1-1)及式(B1-2)中， $\text{R}^{\text{a}}$ 及 $\text{R}^{\text{b}}$ 分別獨表示氫原子、碳原子數1~4之烷基、苯基或甲苯基。又， $\text{R}^{\text{a}}$ 及 $\text{R}^{\text{b}}$ 可一起

形成碳原子數3~6之環構造。

$R^{1a}$ 表示2價有機基。

$R^{1b}$ 表示3價有機基。

\*表示鍵結處。)

【0012】作為 $R^1$ 、 $R^{1a}$ 及 $R^{1b}$ 的碳原子數，並未特別限定，較佳為1~10。

$R^1$ 、 $R^{1a}$ 及 $R^{1b}$ ，例如，可具有雜原子。作為雜原子，例如可舉例氧原子、氮原子、硫原子等。

$R^1$ 、 $R^{1a}$ 及 $R^{1b}$ 例如為烴基，較佳為碳原子數1~10之烴基。

【0013】從適宜地得到本發明之效果的觀點而言，硼酸構造較佳為芳基硼酸構造。

芳基硼酸構造係指，在硼酸構造之中，具有與B(硼)鍵結之芳香族環的構造。

芳基硼酸構造係指例如，式(B1)中， $R^1$ 為具有與B(硼)鍵結之芳香族環的2價以上的有機基時之式(B1)表示的構造。

作為芳香族環，可舉例芳香族烴環、芳香族雜環。作為芳香族烴環，例如可舉例苯環。作為芳香族雜環，例如可舉例吡啶環。

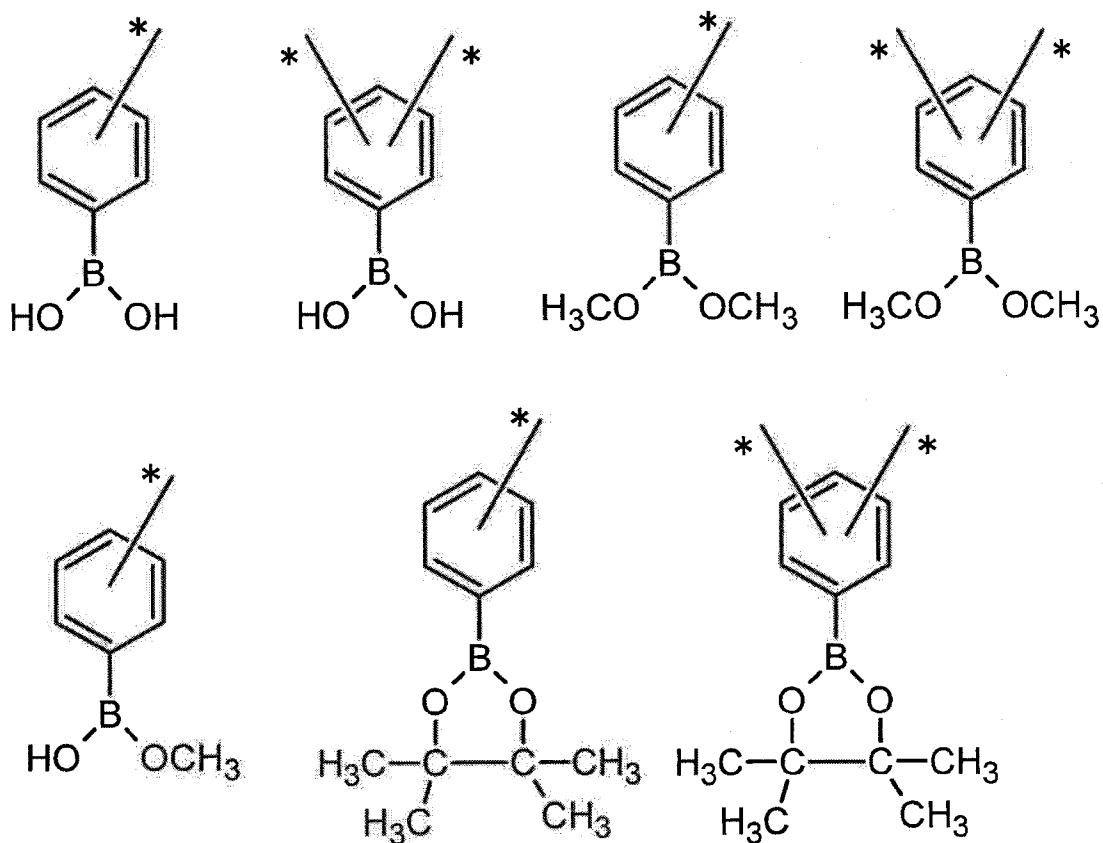
【0014】作為 $R^1$ ，從適宜地得到本發明之效果的觀點而言，較佳為從苯環去除2個以上氫原子之基。

作為 $R^{1a}$ ，從適宜地得到本發明之效果的觀點而言，較佳為從苯環去除2個氫原子之2價基(伸苯基)。

作為  $R^{1b}$ ，從適宜地得到本發明之效果的觀點而言，較佳為從苯環去除3個氫原子之3價基。

【0015】作為硼酸構造，例如可舉例以下構造。

【化3】

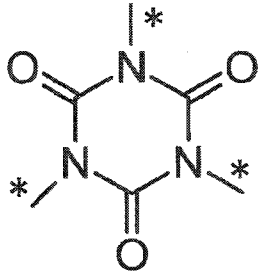


(式中，\*表示鍵結處。)

【0016】聚合物(A)，例如，具有至少1種以上的單元構造，且至少1種單元構造具有硼酸構造。

【0017】聚合物(A)例如為異三聚氰酸系聚合物。異三聚氰酸系聚合物係指具有以下異三聚氰酸骨架的聚合物。

【化 4】



(式中，\* 表示鍵結處。)

另，\* 表示之鍵結處的一個可與氫原子鍵結。

【0018】又，聚合物(A)例如為聚酯系聚合物。聚酯系聚合物係指至少於主鏈具有酯鍵的聚合物。聚酯系聚合物中的酯鍵，例如可藉由-CO-X基(X表示羥基、鹵素原子或碳原子數1~4之烷氧基)與羥基或環氧基之反應來形成。

另，當某種聚合物具有異三聚氰酸骨架且於主鏈具有酯鍵時，該聚合物為異三聚氰酸系聚合物且亦為聚酯系聚合物。

【0019】又，聚合物(A)例如為乙烯系聚合物。乙烯系聚合物，例如為含有具有聚合性不飽和鍵之基的化合物的聚合性不飽和鍵聚合而成之聚合物。乙烯系聚合物可為均聚物，亦可為共聚物。作為具有聚合性不飽和鍵之基，例如可舉例(甲基)丙烯醯基、乙烯基芳基(例如，苯乙烯基)、乙烯氧基、烯丙基等。

【0020】聚合物(A)，例如為在單元構造中具有羥基的聚合物。羥基為例如與2級碳原子鍵結的羥基。

【0021】聚合物(A)，例如並非為具有縮醛構造及醯胺鍵之兩者的聚合物。

又，聚合物(A)，例如並非為具有縮醛構造的聚合物。

縮醛構造係指同一個碳具有兩個醚鍵之構造。

縮醛構造為例如，保護芳香族基之互相相鄰之2個羥基的縮醛構造。

**【0022】** 聚合物(A)，例如並非為具有包含脂環構造之構造單元及與含矽原子基鍵結之官能基的兩者的聚合物。

又，聚合物(A)，例如並非為具有包含脂環構造之構造單元及與含矽原子基鍵結之含羥基硼之基的兩者的聚合物。

又，聚合物(A)，例如並非為具有與含矽原子基鍵結之含羥基硼之基的聚合物。

作為含羥基硼之基，例如可舉例  $-B(OH)_2$ 、 $-B(R)(OH)$  (R表示烴基)。

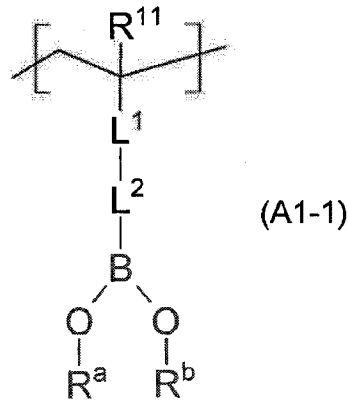
### **【0023】**

<<乙烯系聚合物(A1)>>

對於聚合物(A)為乙烯系聚合物(A1)的情況進行說明。

乙烯系聚合物(A1)例如具有下述式(A1-1)表示的單元構造。

【化5】



(式(A1-1)中， $R^{11}$ 表示氫原子或碳原子數1~10之烷基。

$L^1$ 表示單鍵或連結基。

$L^2$ 表示單鍵或2價有機基。

$R^a$ 及 $R^b$ 分別獨立表示氫原子、碳原子數1~4之烷基、苯基或甲苯基。又， $R^a$ 及 $R^b$ 可一起形成碳原子數3~6之環構造。)

【0024】作為碳原子數1~10之烷基，例如可舉例甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、環丁基、1-甲基-環丙基、2-甲基-環丙基、正戊基、1-甲基-正丁基、2-甲基-正丁基、3-甲基-正丁基、1,1-二甲基-正丙基、1,2-二甲基-正丙基、2,2-二甲基-正丙基、1-乙基-正丙基、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、正己基、1-甲基-正戊基、2-甲基-正戊基、3-甲基-正戊基、4-甲基-正戊基、1,1-二甲基-正丁基、1,2-二甲基-正丁基、1,3-二甲基-正丁基、2,2-二甲基-正丁基、2,3-二

甲基-正丁基、3,3-二甲基-正丁基、1-乙基-正丁基、2-乙基-正丁基、1,1,2-三甲基-正丙基、1,2,2-三甲基-正丙基、1-乙基-1-甲基-正丙基、1-乙基-2-甲基-正丙基、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-正丙基-環丙基、2-正丙基-環丙基、1-異丙基-環丙基、2-異丙基-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、正庚基、環庚基、降莖基、正辛基、環辛基、正壬基、異莖基、三環壬基、正癸基、金剛烷基、三環癸基等。該等之中，較佳為甲基。

【0025】作為L<sup>1</sup>中之連結基，例如可舉例酯鍵(-COO-)、醯胺鍵(-CONH-)、醚鍵(-O-)、碳原子數1~6之伸烷基、-R-O-基(R表示碳原子數1~6之伸烷基)等。

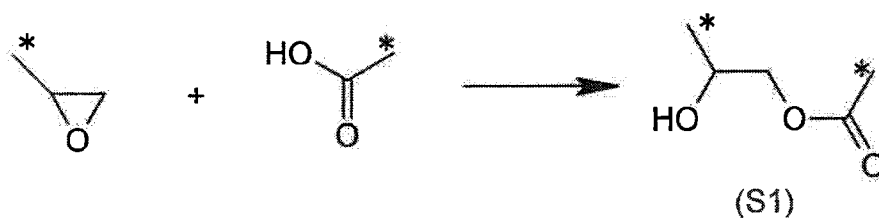
【0026】例如，在乙烯系聚合物(A1)中，硼酸構造係介隔具有使環氧基與親核性官能基反應所得之構造的連結基而與乙烯系聚合物(A1)之主鏈鍵結。

作為親核性官能基，例如可舉例選自由羧基、羥基、胺基及硫醇基所成群組中之一種或二種以上。羥基可為酚性羥基，亦可不為酚性羥基。

當環氧基與羧基反應時，係如以下的方式進行反應而

形成以下的構造(S1)。

【化6】

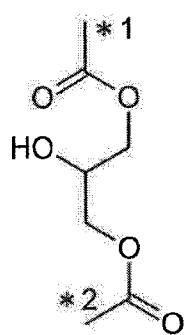


(式中，\*表示鍵結處。)

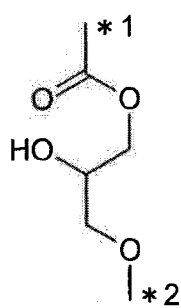
【0027】又，例如，在乙烯系聚合物(A1)中，硼酸構造係介隔具有使異氰酸酯基與親核性官能基反應所得之構造的連結基而與乙烯系聚合物(A1)之主鏈鍵結。此情況下，作為親核性官能基，例如可舉例選自由羥基、胺基及硫醇基所成群組中之一種或二種以上。羥基可為酚性羥基，亦可不為酚性羥基。

【0028】作為L<sup>1</sup>，例如可舉例以下的連結基(L1-1)~(L1-9)。

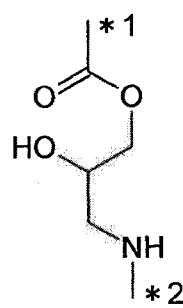
【化7】



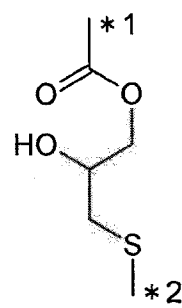
(L1-1)



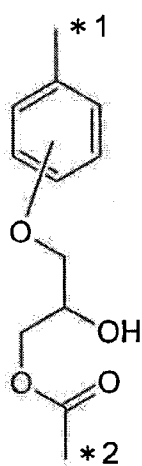
(L1-2)



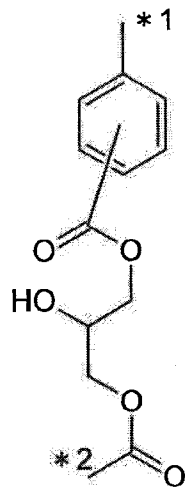
(L1-3)



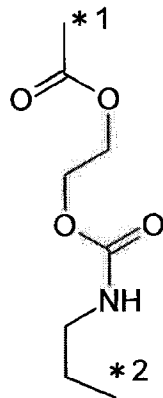
(L1-4)



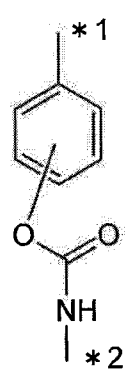
(L1-5)



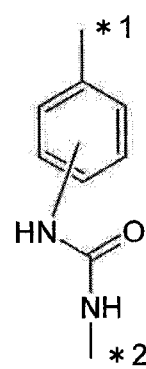
(L1-6)



(L1-7)



(L1-8)



(L1-9)

(式中，\*1表示與式(A1-1)中之 $R^{11}$ 所鍵結之碳原子鍵結的鍵結處。\*2表示與式(A1-1)中之 $L^2$ 鍵結的鍵結處。)

【0029】作為式(A1-1)中之 $L^2$ 中的2價有機基的碳原子數，並未特別限定，較佳為1~10。

式(A1-1)中之 $L^2$ 中的2價有機基為例如烴基，較佳為碳原子數1~10之烴基。

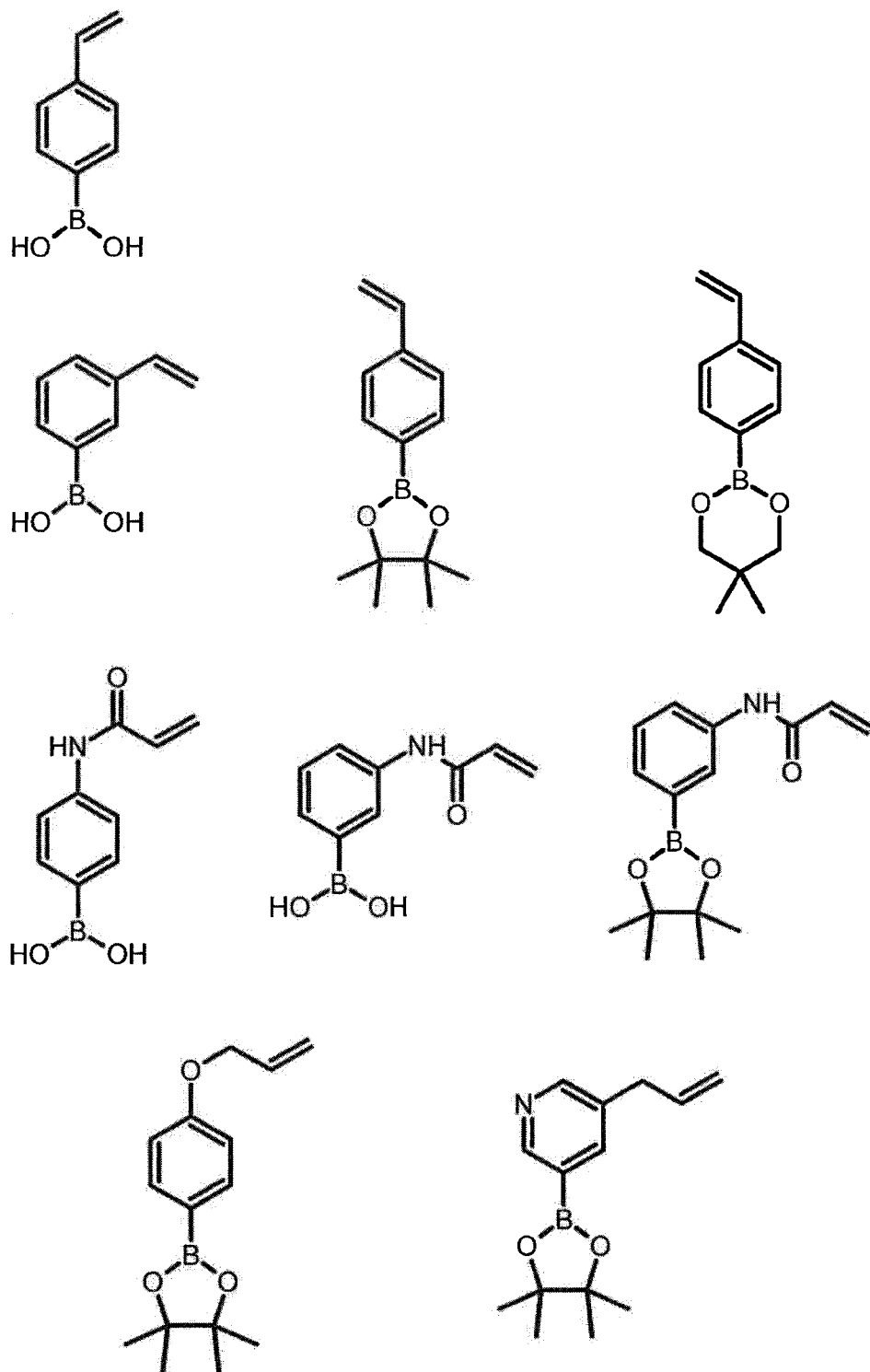
作為式(A1-1)中之 $L^2$ 中的2價有機基，從適宜地得到本發明之效果的觀點而言，較佳為具有與式(A1-1)中之B(硼)鍵結之苯環的2價有機基，更佳為伸苯基。

【0030】包含式(A1-1)表示之構造單元的乙烯系聚合

物(A1)之一例，例如，可將具有聚合性不飽和鍵與硼酸構造之化合物進行均聚或共聚而得到。

作為具有聚合性不飽和鍵與硼酸構造之化合物，例如可舉例下述式表示之化合物。

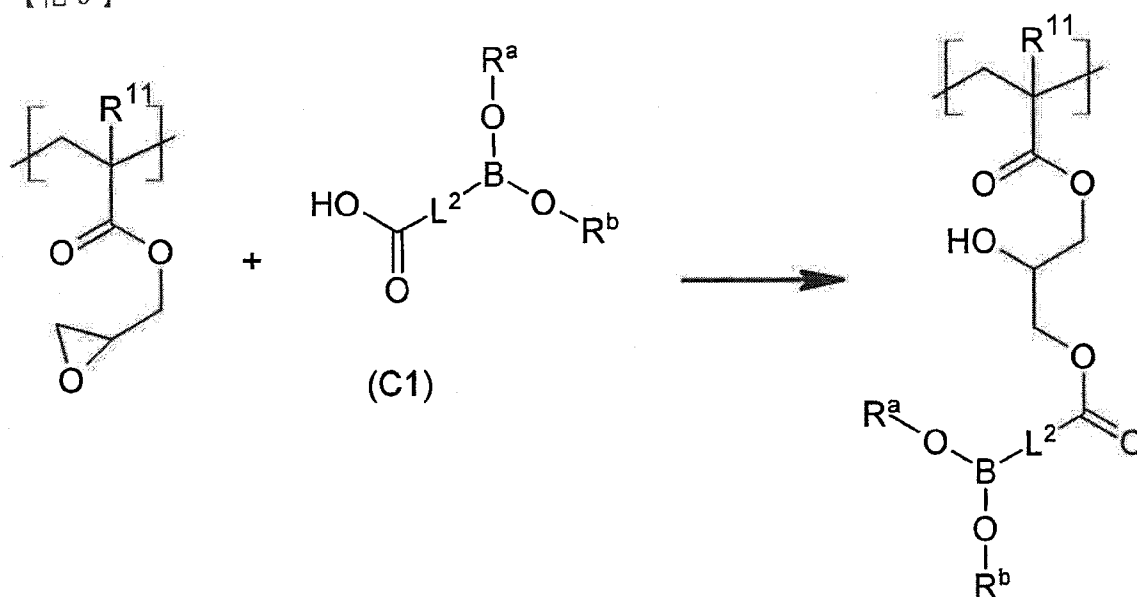
【化8】



【0031】包含式(A1-1)表示之構造單元的乙烯系聚合物(A1)之一例，例如，如下述般，可使具有硼酸構造與羧基之化合物(C1)與(甲基)丙烯酸縮水甘油酯系聚合物進行反應而得。(甲基)丙烯酸縮水甘油酯系聚合物可為均聚物，亦可為共聚物。作為共聚物，例如可舉例(甲基)丙烯酸縮水甘油酯與(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯之共聚物及(甲基)丙烯酸縮水甘油酯與(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯之共聚物。

## 【0032】

【化9】

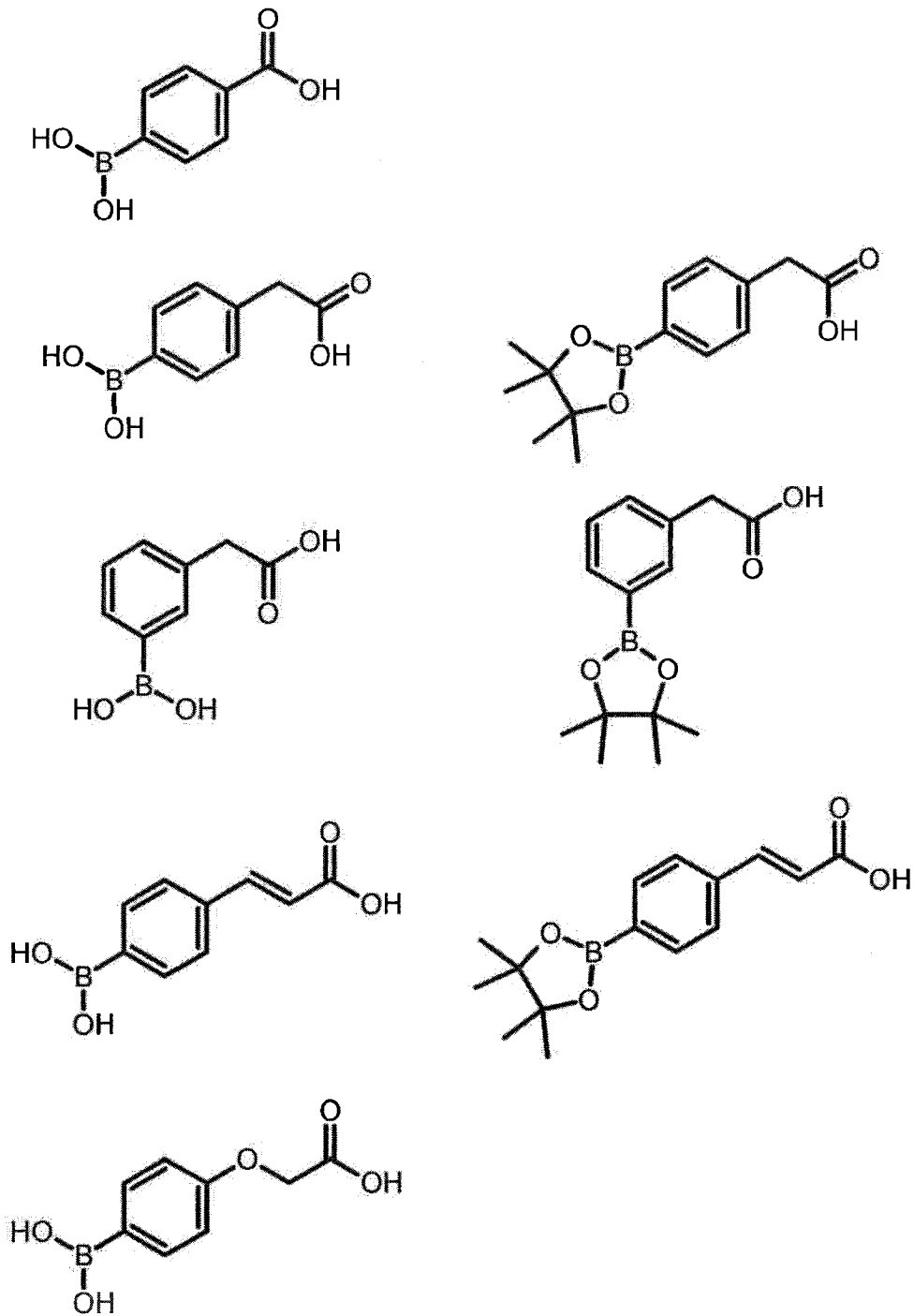


(式中， $R^{11}$ 、 $L^2$ 、 $R^a$ 及 $R^b$ 分別係與式(A1-1)中之 $R^{11}$ 、 $L^2$ 、 $R^a$ 及 $R^b$ 同義。)

【0033】反應例如可在四丁基溴化鎘等之觸媒存在下進行。

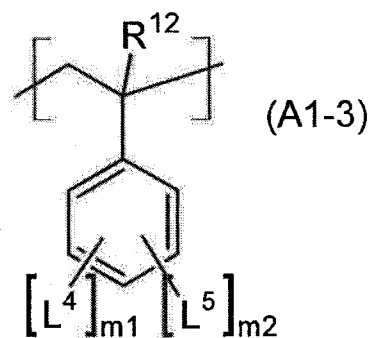
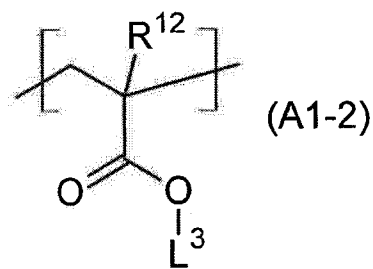
【0034】作為具有硼酸構造與羧基之化合物(C1)，例如可舉例以下的化合物。

【化10】



【0035】 乙烯系聚合物(A1)可具有式(A1-1)表示之構造單元以外的構造單元。作為此種構造單元，例如可舉例下述式(A1-2)表示之構造單元、下述式(A1-3)表示之構造單元等。

【化 1 1】



(式(A1-2)中， $R^{12}$ 表示氫原子或碳原子數1~10之烷基， $L^3$ 表示選自碳原子數1~10之烷基及碳原子數6~40之芳基的1價有機基，前述烷基及前述芳基所具有之至少1個氫原子可被羥基取代。

式(A1-3)中， $R^{12}$ 表示氫原子或碳原子數1~10之烷基， $L^4$ 表示羥基或胺基(-NH<sub>2</sub>)。 $L^5$ 表示鹵素原子、碳原子數1~6之烷基或碳原子數1~6之烷氧基。 $m_1$ 表示1~3之整數。 $m_2$ 表示0~4之整數。但， $m_1$ 與 $m_2$ 之合計為1~5。 $m_1$ 為2或3時，複數的 $L^4$ 可相同亦可不同。 $m_2$ 為2~4時，複數的 $L^5$ 可相同亦可不同。)

【0036】 $R^{12}$ 表示的碳原子數1~10之烷基及 $L^3$ 表示的碳原子數1~10之烷基之具體例係如同前述。

作為 $L^5$ 中之鹵素原子，例如可舉例氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

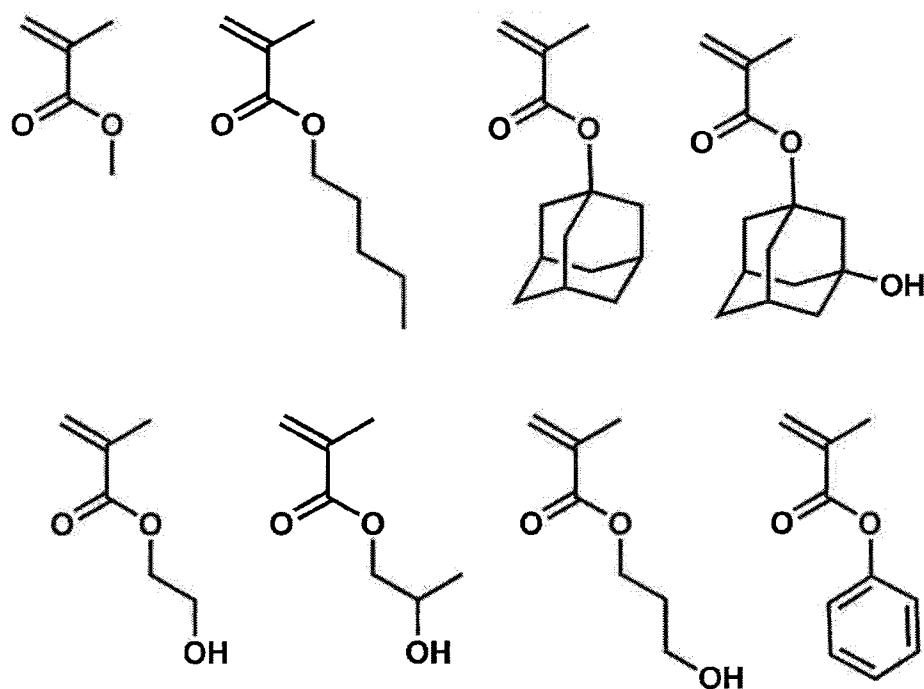
作為 $L^5$ 中之碳原子數1~6之烷基，例如可舉例甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基等。

作為 $L^5$ 中之碳原子數1~6之烷氧基，例如可舉例甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。

【0037】作為碳原子數6~40之芳基，例如可舉例苯基、鄰甲基苯基、間甲基苯基、對甲基苯基、鄰氯苯基、間氯苯基、對氯苯基、鄰氟苯基、對氟苯基、鄰甲氧基苯基、對甲氧基苯基、對硝基苯基、對氰基苯基、 $\alpha$ -萘基、 $\beta$ -萘基、鄰聯苯基、間聯苯基、對聯苯基、1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基及9-菲基等。

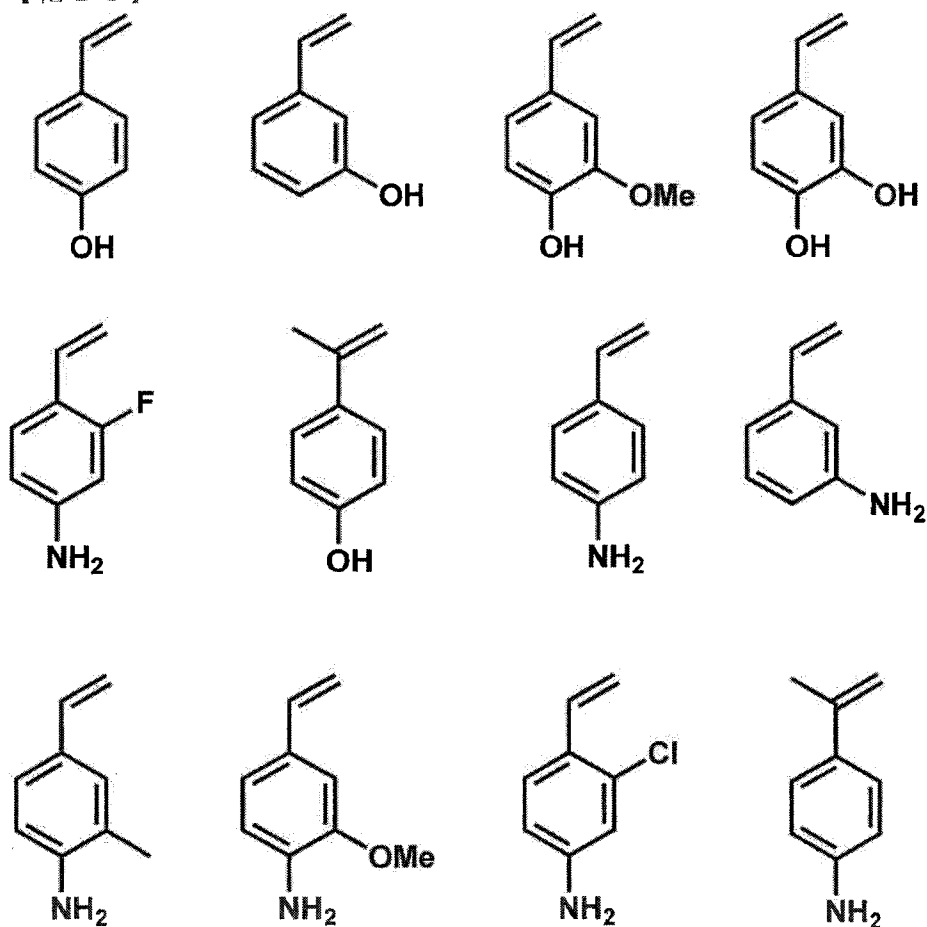
【0038】作為用於衍生式(A1-2)之單體，例如可舉例以下的化合物。

【化12】



【0039】作為用於衍生式(A1-3)之單體，例如可舉例以下的化合物。

【化 1 3】



Me表示甲基。

【0040】 乙炔系聚合物(A1)中之式(A1-1)表示之構造單元的比例並未特別限定，相對於乙炔系聚合物(A1)的全部構造單元，式(A1-1)表示之構造單元的莫耳比率，例如可為20莫耳%~100莫耳%，亦可為20莫耳%以上且未滿100莫耳%。

乙炔系聚合物(A1)中之式(A1-2)表示之構造單元的比例並未特別限定，相對於乙炔系聚合物(A1)的全部構造單元，式(A1-2)表示之構造單元的莫耳比率，例如可為0莫耳%~80莫耳%，亦可為超過0莫耳%且80莫耳%以下。

【0041】 乙炔系聚合物(A1)可含有式(A1-1)表示之構

造單元及式(A1-2)表示之構造單元以外的其他構造單元。此情況下，其他構造單元於乙烯系聚合物(A1)的全部構造單元中所佔之莫耳比率，例如為超過0莫耳%且20莫耳%以下。

**【0042】**

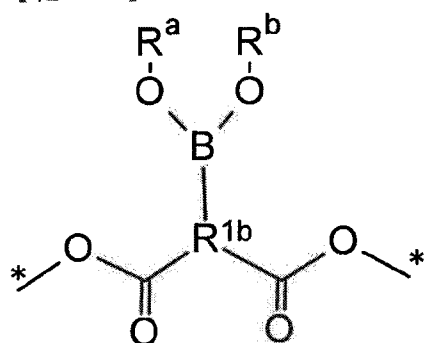
<<聚酯系聚合物(A2)>>

對於聚合物(A)為聚酯系聚合物(A2)的情況進行說明。

聚酯系聚合物(A2)，例如具有前述式(B1-2)表示之構造。

又，聚酯系聚合物(A2)，例如具有下述式(A2-1)表示之構造。

【化14】



(A2-1)

(式(A2-1)中， $\text{R}^a$ 及 $\text{R}^b$ 分別獨立表示氫原子、碳原子數1~4之烷基、苯基或甲苯基。又， $\text{R}^a$ 及 $\text{R}^b$ 可一起形成碳原子數3~6之環構造。

$\text{R}^{1b}$ 表示3價有機基。

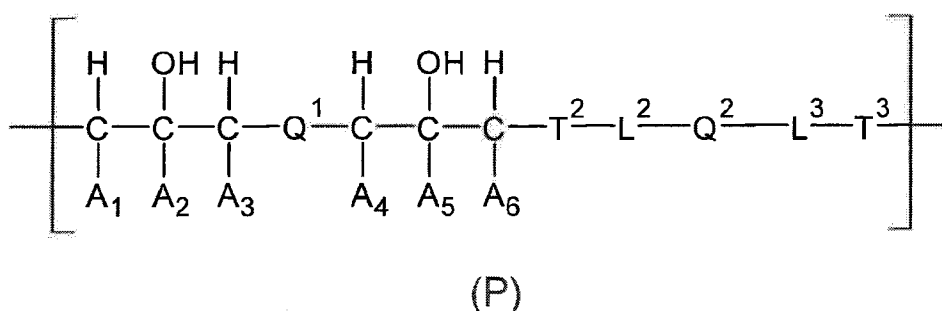
\* 表示鍵結處。)

【0043】作為  $R^{1b}$ ，從適宜地得到本發明之效果的觀點而言，較佳為從苯環去除3個氫原子之3價基。

【0044】聚酯系聚合物(A2)，例如具有下述式(P)表示之單元構造。

【0045】

【化15】



(式(P)中， $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 及 $A_6$ 分別獨立表示氫原子、甲基或乙基。

$Q^1$ 及 $Q^2$ 分別獨立表示包含雜環構造或碳原子數6~40之芳香族環構造的2價有機基。

$T^2$ 及 $T^3$ 分別獨立表示單鍵、酯鍵或醚鍵。

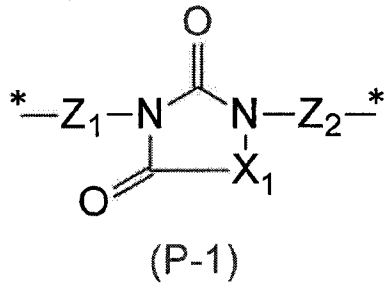
$L^2$ 及 $L^3$ 分別獨立表示單鍵、可被取代之碳原子數1~10之伸烷基或可被取代之碳原子數2~10之伸烯基。

但， $Q^1$ 及 $Q^2$ 的至少一者具有硼酸構造。)

【0046】追加記載式(P)表示之單元構造的具體例。

【0047】作為 $Q^1$ ，例如可舉例下述式(P-1)表示之構造。

【化 1 6】

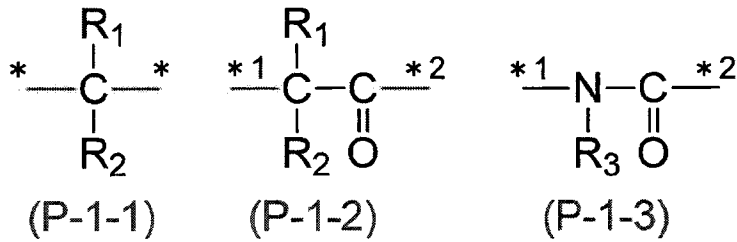


(式 (P-1) 中， $X_1$  表示下述式 (P-1-1)、下述式 (P-1-2) 或下述式 (P-1-3)。

$Z_1$  及  $Z_2$  分別獨立表示單鍵或下述式 (P-1-4)。

\* 表示鍵結處。)

【化 1 7】

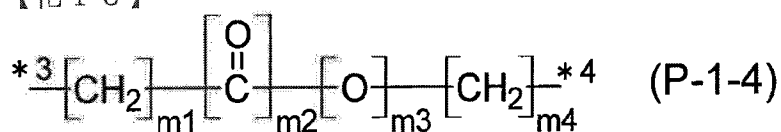


(式 (P-1-1) 及 (P-1-2) 中， $R_1$  及  $R_2$  分別獨立表示氫原子、可被氧原子或硫原子中斷的碳原子數 1~10 之烷基、可被氧原子或硫原子中斷的碳原子數 2~10 之烯基、可被氧原子或硫原子中斷的碳原子數 2~10 之炔基、苄基或苯基，且該苯基可被選自由碳原子數 1~6 之烷基、鹵素原子、碳原子數 1~6 之烷氧基、硝基、氰基及碳原子數 1~6 之烷基硫基所成群組中之至少 1 個的 1 價基取代。 $R_1$  與  $R_2$  可互相鍵結形成碳原子數 3~6 之環。\* 表示鍵結處。\* 1 表示與碳原子鍵結之鍵結處。\* 2 表示與氮原子鍵結之鍵結處。

式 (P-1-3) 中， $R_3$  表示氫原子、可被氧原子或硫原子中斷的碳原子數 1~10 之烷基、可被氧原子或硫原子中斷的碳

原子數 2~10 之烯基、可被氧原子或硫原子中斷的碳原子數 2~10 之炔基、苄基或苯基，且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 之烷基硫基所成群組中之至少 1 個的 1 價基取代。\* 1 表示與碳原子鍵結之鍵結處。\* 2 表示與氮原子鍵結之鍵結處。)

【化 1 8】



(式 (P-1-4) 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， $m3$  為 1 時， $m1$  及  $m2$  不同時為 0。\* 3 表示與式 (P-1) 中之氮原子鍵結之鍵結處。\* 4 表示鍵結處。)

【0048】本說明書中，作為鹵素原子，可舉例氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。

本說明書中，作為烷基，不限於直鏈狀，可為分支狀亦可為環狀。作為直鏈狀或分支狀之烷基，例如可舉例甲基、乙基、異丙基、第三丁基、正己基等。作為環狀之烷基(環烷基)，例如可舉例環丁基、環戊基、環己基等。

本說明書中，作為烷氧基，例如可舉例甲氧基、乙氧基、正戊氧基、異丙氧基等。

本說明書中，作為烷基硫基，例如可舉例甲硫基、乙硫基、正戊硫基、異丙硫基等。

本說明書中，作為烯基，例如可舉例乙烯基、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，可舉出上述「烯基」中所列舉之烯基的雙鍵被三鍵取代的基。

本說明書中，作為烯氧基，例如可舉例乙烯氧基、1-丙烯氧基、2-正丙烯氧基(烯丙氧基)、1-正丁烯氧基、異戊烯氧基等。

本說明書中，作為炔氧基，例如可舉例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，例如可舉例乙醯基、丙醯基等。

本說明書中，作為芳氧基，例如可舉例苯氧基、萘氧基等。

本說明書中，作為芳基羰基，例如可舉例苯基羰基等。

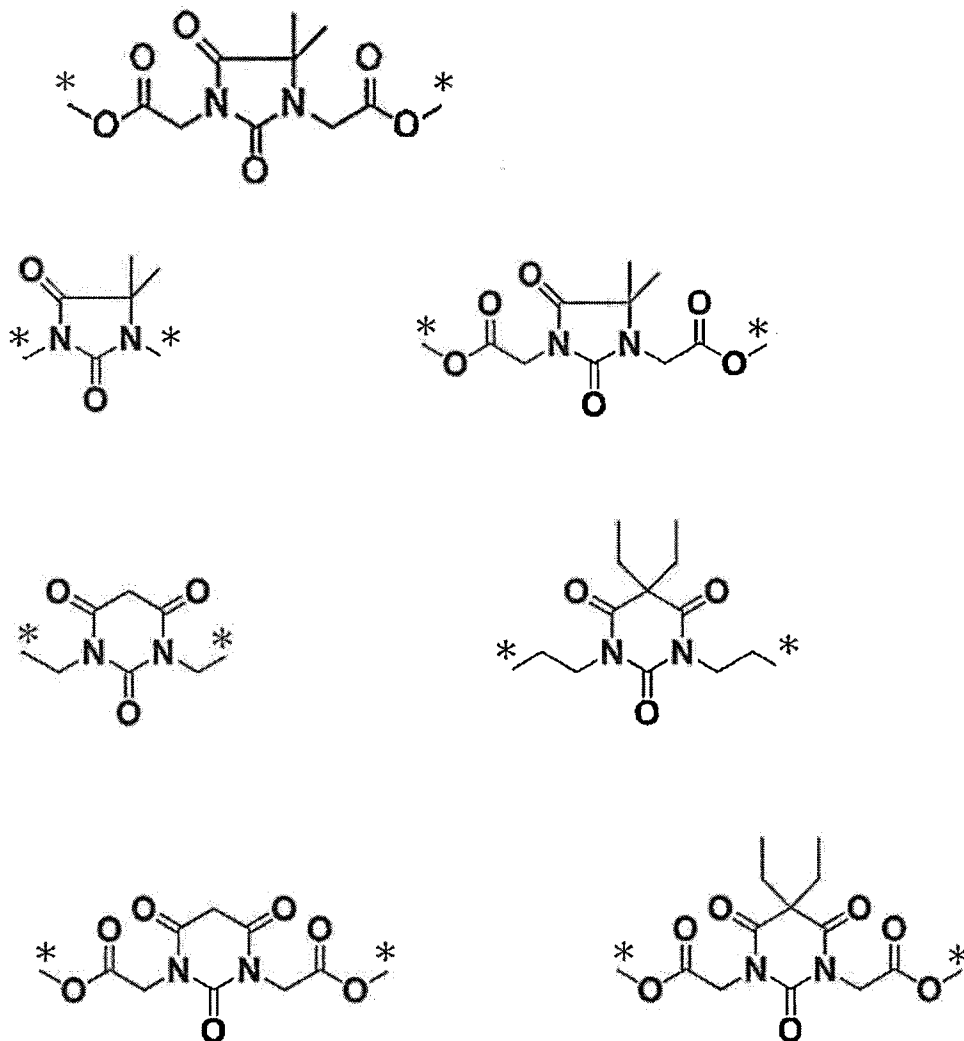
本說明書中，作為芳烷基，例如可舉例苄基、苯乙基等。

本說明書中，作為伸烷基，例如可舉例亞甲基、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、

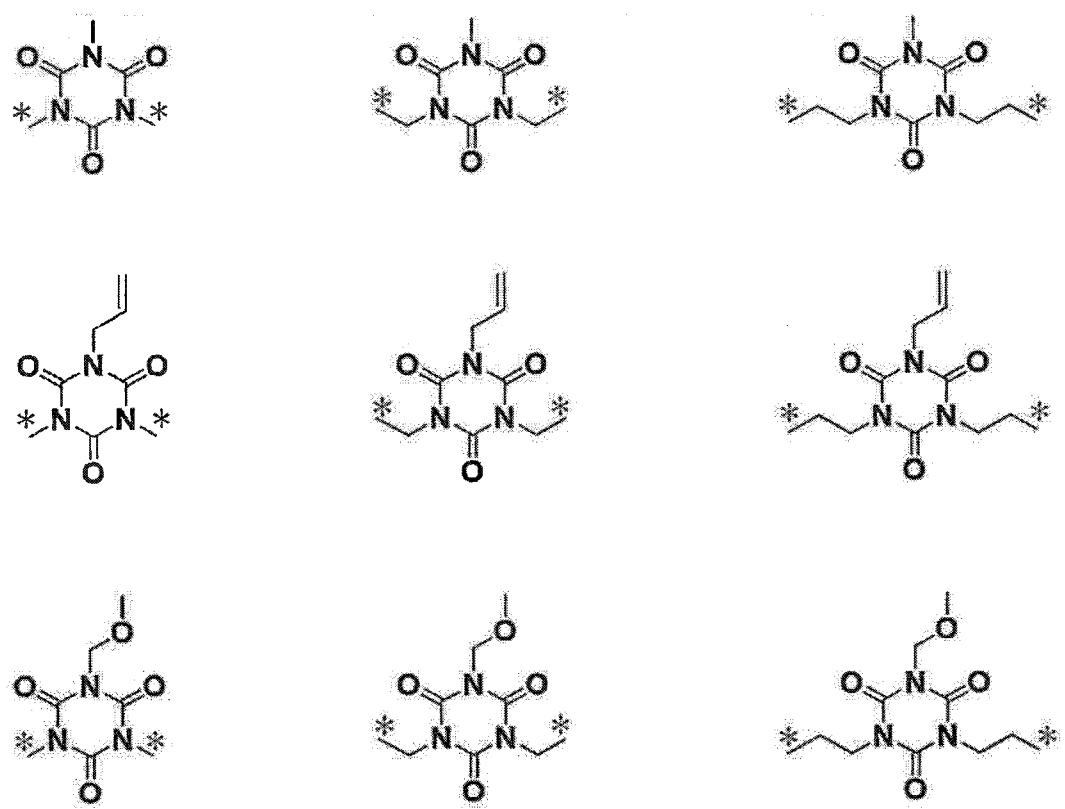
1,9-伸壬基及1,10-伸癸基等。

【0049】作為式(P-1)表示之構造，例如可舉例以下的構造。

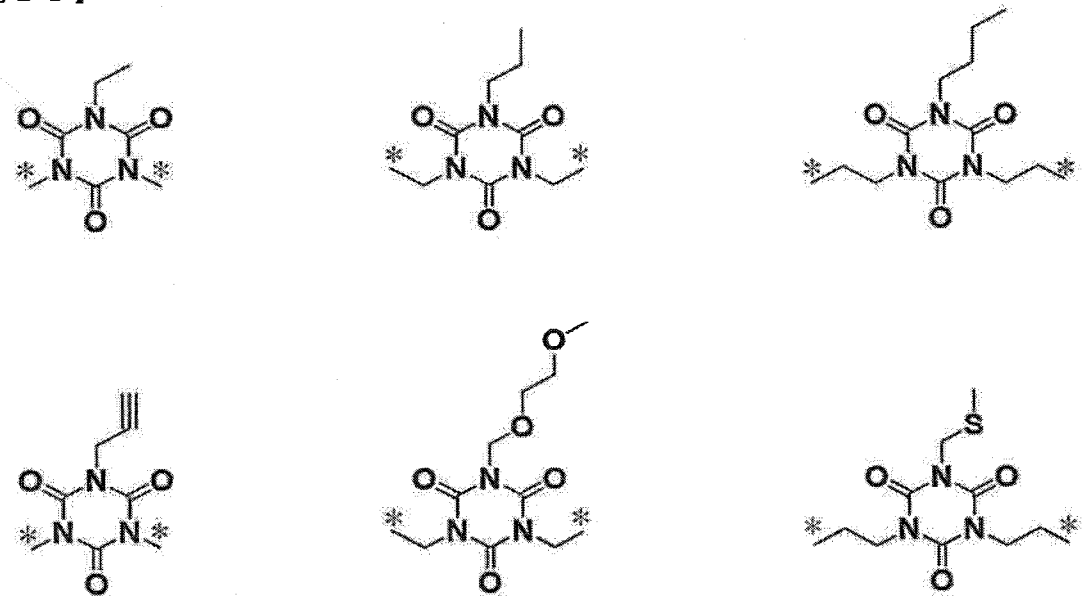
【化19】



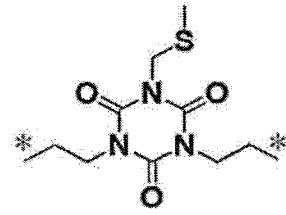
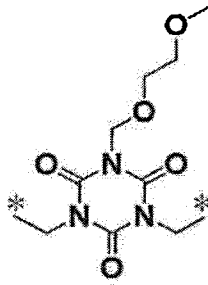
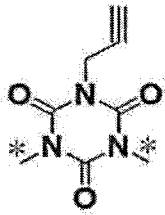
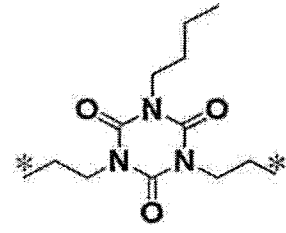
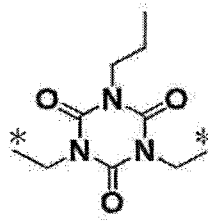
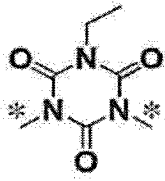
【化 2 0】



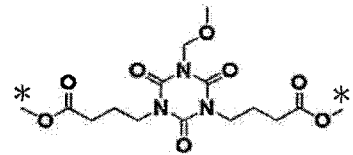
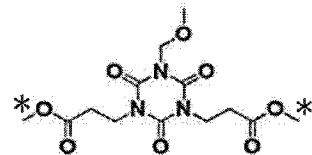
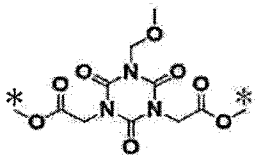
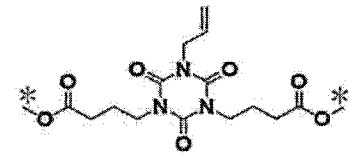
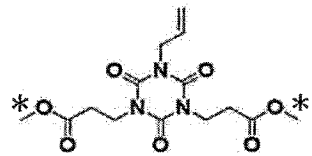
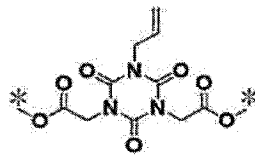
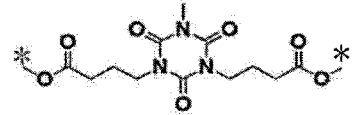
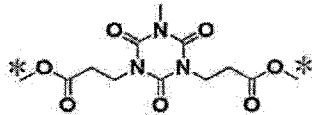
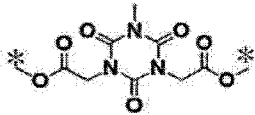
【化 2 1】



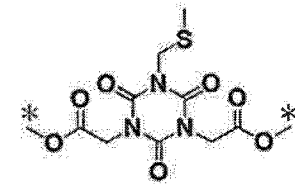
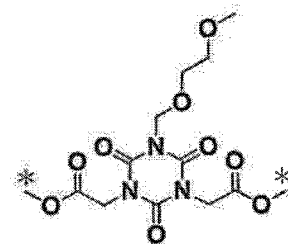
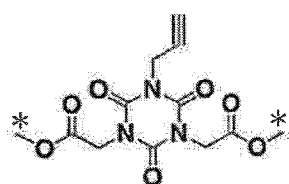
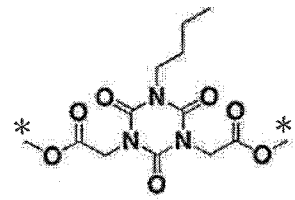
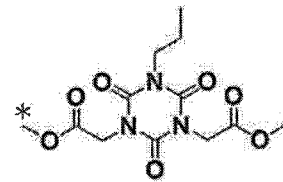
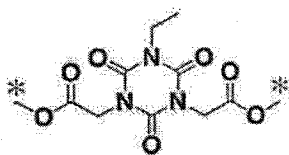
【化 2 2】



【化 2 3】



【化 2 4】



( \* 表示鍵結處。 )

【0050】作為 $Q^1$ 及 $Q^2$ 中之碳原子數6~40之芳香族環，例如可舉例苯、萘、蔥、芴萘、萸、聯伸三苯、非那烯、菲、蒽、蒽烷、苯並二蒽、芘、蒽、芘、稠四苯、稠五苯、薹、並七苯、苯并[a]蔥、二苯并菲、二苯并[a,j]蔥所衍生之芳香族環。該等之中，較佳選自苯、萘及蔥。

【0051】作為式(P)中之 $-T^2-L^2-Q^2-L^3-T^3-$ ，例如可舉例前述式(A2-1)表示之構造。

【0052】聚合物(A)的分子量並未特別限定。

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

【0053】作為阻劑下層膜形成用組成物中之聚合物(A)的含量並未特別限定，從適宜地得到本發明之效果的觀點而言，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%。

另，在本發明中，膜構成成分意指組成物中所含之溶劑以外的成分。

【0054】

<溶劑(B)>

作為溶劑(B)，並未特別限定，可為水，亦可為有機溶劑。

作為有機溶劑，例如可舉例烷二醇單烷基醚、烷二醇單烷基醚的單羧酸酯等。

**【0055】** 作為烷二醇單烷基醚之伸烷基，例如可舉例碳原子數2~4之伸烷基。

作為烷二醇單烷基醚之烷基，例如可舉例碳原子數1~4之烷基。

作為烷二醇單烷基醚之碳原子數，例如可舉例3~8。

作為烷二醇單烷基醚，例如可舉例乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚等。

**【0056】** 作為烷二醇單烷基醚的單羧酸酯之伸烷基，例如可舉例碳原子數2~4之伸烷基。

作為烷二醇單烷基醚的單羧酸酯之烷基，例如可舉例碳原子數1~4之烷基。

作為烷二醇單烷基醚的單羧酸酯之單羧酸，可舉例碳原子數2~4之飽和單羧酸。

作為碳原子數2~4之飽和單羧酸，例如可舉例乙酸、丙酸、丁酸。

作為烷二醇單烷基醚的單羧酸酯之碳原子數，例如可舉例5~10。

作為烷二醇單烷基醚的單羧酸酯，例如可舉例甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯等。

**【0057】** 作為其他有機溶劑，例如可舉例二乙二醇單甲醚、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、 $\gamma$ -丁內酯、N-甲基吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等。

【0058】在該等溶劑(B)之中，較佳為烷二醇單烷基醚、烷二醇單烷基醚的單羧酸酯。

【0059】該等溶劑(B)可單獨使用1種或組合2種以上使用。

【0060】作為溶劑(B)中之有機溶劑的質量比例並未特別限定，較佳為50質量%~100質量%。

【0061】阻劑下層膜形成用組成物中之溶劑(B)的含量並未特別限定，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%。

#### 【0062】

<交聯劑(C)>

作為交聯劑(C)，並未特別限定。

交聯劑(C)係與聚合物(A)為不同之構造。

【0063】作為交聯劑(C)，較佳為胺基塑料交聯劑、酚醛塑料交聯劑。

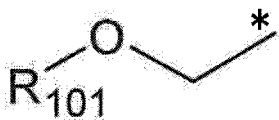
胺基塑料交聯劑為，三聚氰胺或胍胺等之具有胺基的

化合物與甲醛之加成縮合物。

酚醛塑料交聯劑係指具有酚性羥基的化合物與甲醛之加成縮合物。

【0064】作為交聯劑(C)，例如可舉例具有2個以上下述構造的化合物。

【化 2 5】

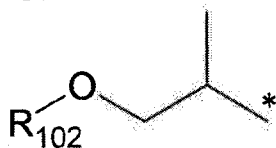


(構造中，R<sub>101</sub>表示氫原子、碳原子數1~4之烷基或碳原子數2~6之烷氧基烷基。\*表示鍵結處。)

鍵結處係與例如氮原子、構成芳香族烴環的碳原子等鍵結。

【0065】作為R<sub>101</sub>，較佳為氫原子、甲基、乙基或下述構造表示之基。

【化 2 6】



(構造中，R<sub>102</sub>表示氫原子、甲基或乙基。\*表示鍵結處。)

【0066】作為交聯劑(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。該等可單獨使用1種或組合2種以上使用。

【0067】作為三聚氰胺化合物，例如可舉例六羥甲基三聚氰胺、六甲氧基甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺之

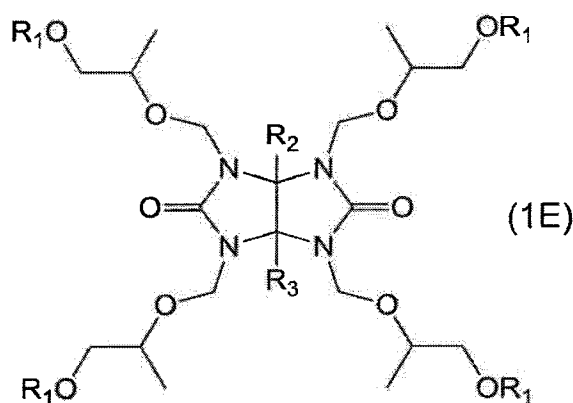
1至6個的羥甲基被甲氧基甲基化之化合物或其混合物、六甲氧基乙基三聚氰胺、六醯氧基甲基三聚氰胺、六羥甲基三聚氰胺的羥甲基之1至6個被醯氧基甲基化之化合物或其混合物等。

【0068】作為胍胺化合物，例如可舉例四羥甲基胍胺、四甲氧基甲基胍胺、四羥甲基胍胺之1至4個的羥甲基被甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四甲氧基乙基胍胺、四醯氧基胍胺、四羥甲基胍胺之1至4個的羥甲基被醯氧基甲基化之化合物或其混合物等。

【0069】作為甘脲化合物，例如可舉例四羥甲基甘脲、四甲氧基甘脲、四甲氧基甲基甘脲、四羥甲基甘脲的羥甲基之1至4個被甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四羥甲基甘脲的羥甲基之1至4個被醯氧基甲基化之化合物或其混合物等。

【0070】又，作為甘脲化合物，例如可為下述式(1E)表示的甘脲衍生物。

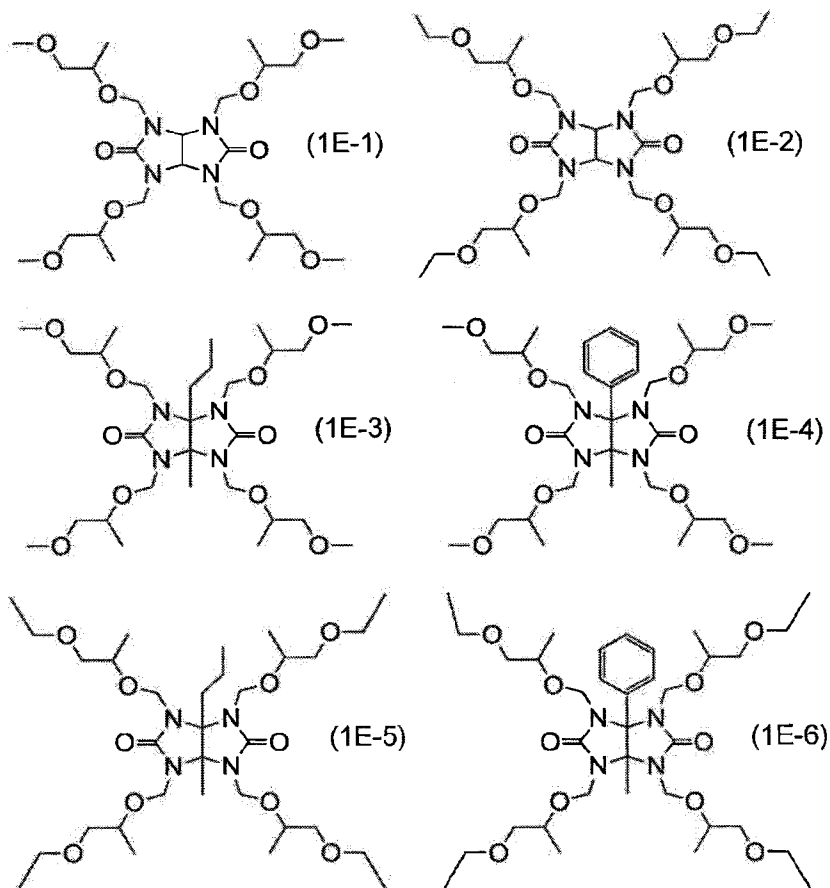
【化27】



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

【0071】作為前述式(1E)表示之甘脲衍生物，例如可舉例下述式(1E-1)~式(1E-6)表示的化合物。

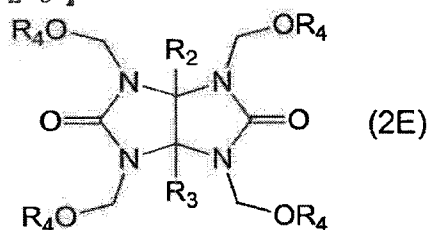
【化28】



【0072】式(1E)表示之甘脲衍生物，例如可藉由使下述式(2E)表示之甘脲衍生物與下述式(3d)表示之至少1種的化合物進行反應而得。

【0073】

【化29】

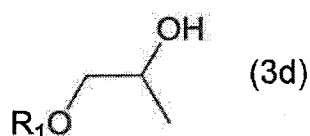


(式(2E)中， $R_2$ 及 $R_3$ 分別獨立表示氫原子、碳原子數1~4之烷基或苯基， $R_4$ 分別獨立表示碳原子數1~4之烷

基。)

【0074】

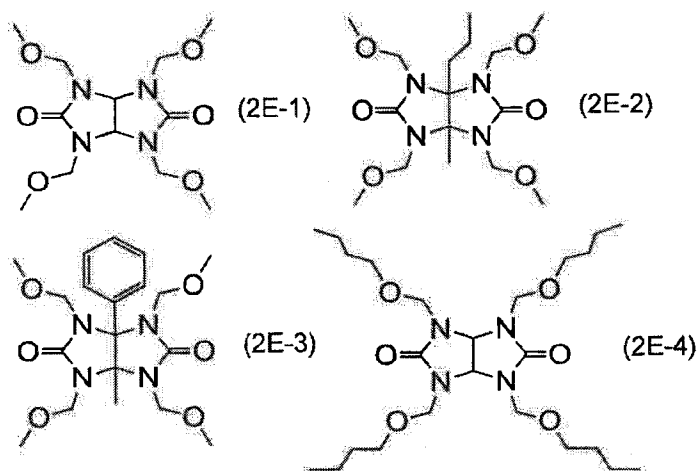
【化30】



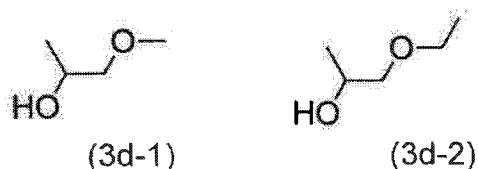
(式(3d)中，R<sub>1</sub>表示甲基或乙基。)

【0075】作為前述式(2E)表示之甘脲衍生物，例如可舉例下述式(2E-1)~式(2E-4)表示的化合物。進而，作為前述式(3d)表示的化合物，例如可舉例下述式(3d-1)及式(3d-2)表示的化合物。

【化31】

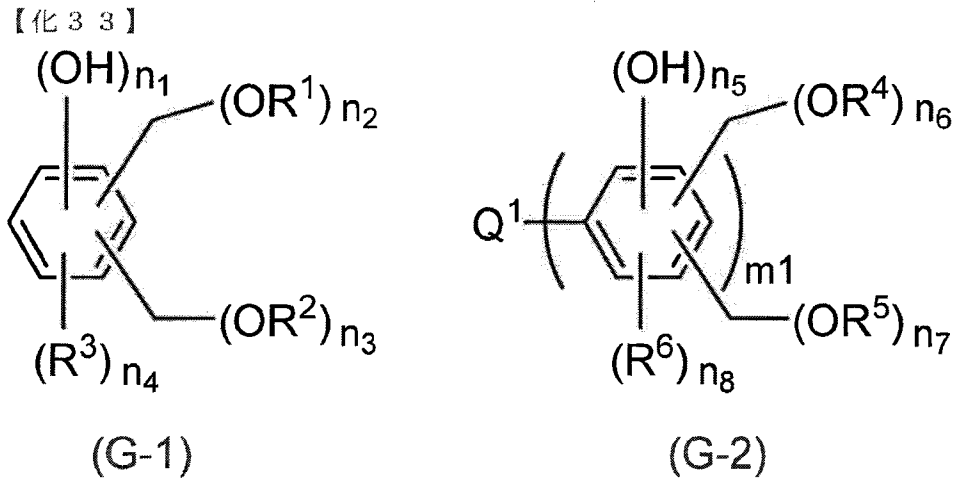


【化32】



【0076】作為脲化合物，例如可舉例四羥甲基脲、四甲氧基甲基脲、四羥甲基脲之1至4個的羥甲基被甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四甲氧基乙基脲等。

【0077】作為具有酚性羥基的化合物，例如可舉例下述式(G-1)或式(G-2)表示的化合物。



(式(G-1)及式(G-2)中， $Q^1$ 表示單鍵或 $m_1$ 價有機基。

$R^1$ 及 $R^4$ 分別表示碳原子數2至10之烷基、或具有碳原子數1至10之烷氧基的碳原子數2至10之烷基。

$R^2$ 及 $R^5$ 分別表示氫原子或甲基。

$R^3$ 及 $R^6$ 分別表示碳原子數1至10之烷基或碳原子數6至40之芳基。

$n_1$ 表示 $1 \leq n_1 \leq 3$ 之整數， $n_2$ 表示 $2 \leq n_2 \leq 5$ 之整數， $n_3$ 表示 $0 \leq n_3 \leq 3$ 之整數， $n_4$ 表示 $0 \leq n_4 \leq 3$ 之整數，且表示 $3 \leq (n_1+n_2+n_3+n_4) \leq 6$ 之整數。

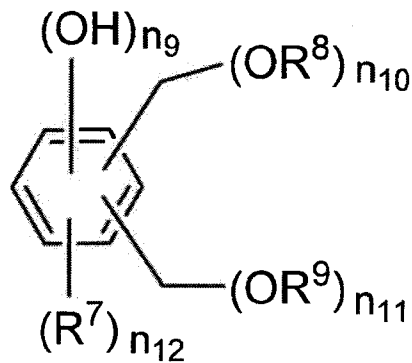
$n_5$ 表示 $1 \leq n_5 \leq 3$ 之整數， $n_6$ 表示 $1 \leq n_6 \leq 4$ 之整數， $n_7$ 表示 $0 \leq n_7 \leq 3$ 之整數， $n_8$ 表示 $0 \leq n_8 \leq 3$ 之整數，且表示 $2 \leq (n_5+n_6+n_7+n_8) \leq 5$ 之整數。

$m_1$ 表示2至10之整數。)

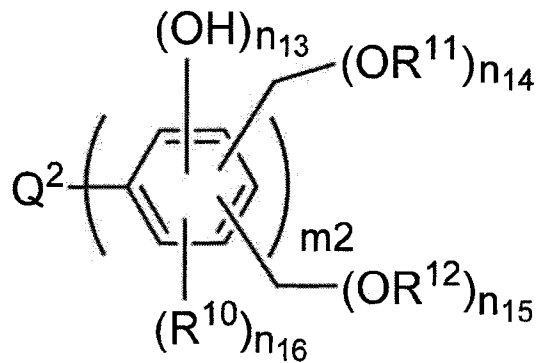
【0078】又，作為具有酚性羥基的化合物，例如可舉例下述式(G-3)或式(G-4)表示的化合物。

式(G-1)或式(G-2)表示的化合物可藉由使下述式(G-3)或式(G-4)表示的化合物與含羥基之醚化合物或碳原子數2至10之醇進行反應而得。

【化34】



(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 $R^{12}$ 分別表示氫原子或甲基。

$R^7$ 及 $R^{10}$ 分別表示碳原子數1至10之烷基或碳原子數6至40之芳基。

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

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

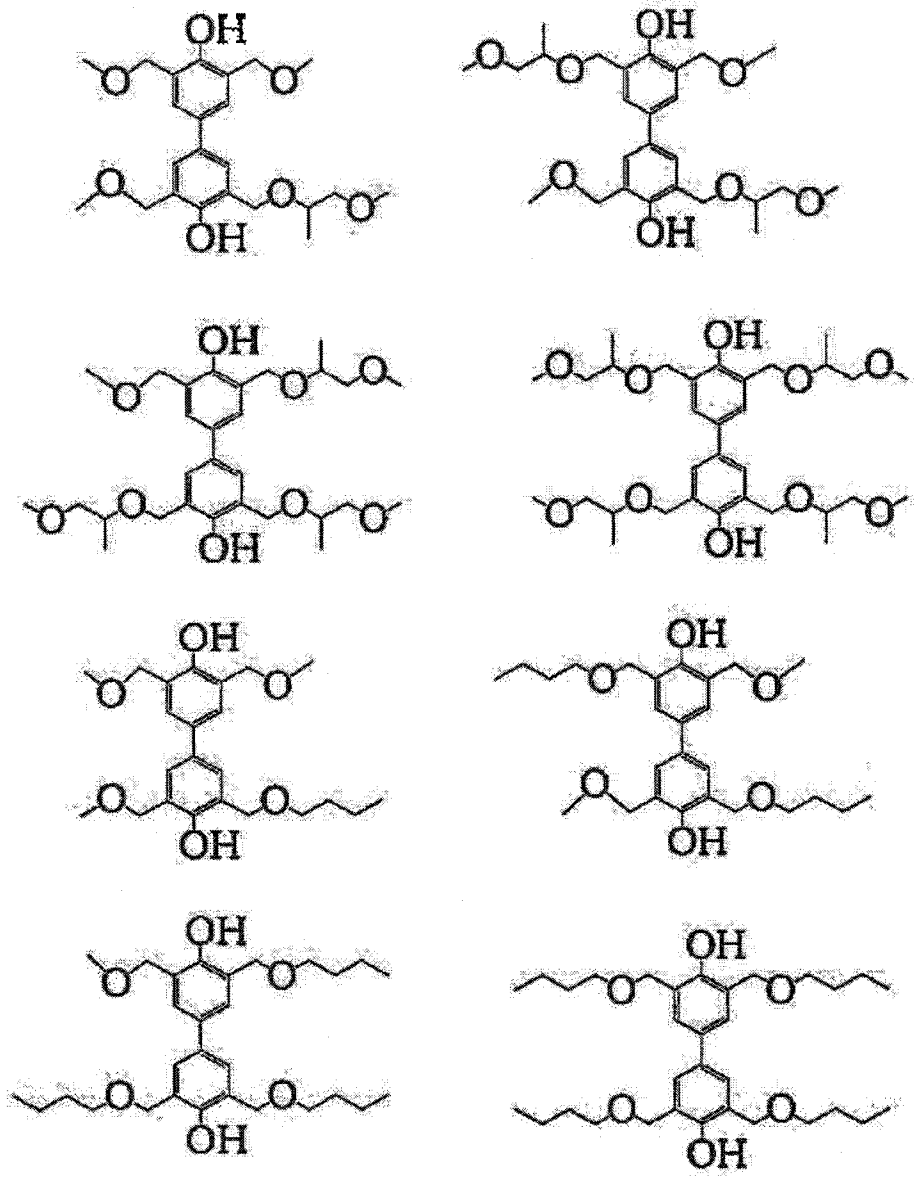
$m_2$ 表示2至10之整數。)

作為 $Q^2$ 中之 $m_2$ 價有機基，例如可舉例碳原子數1~4之 $m_2$ 價有機基。

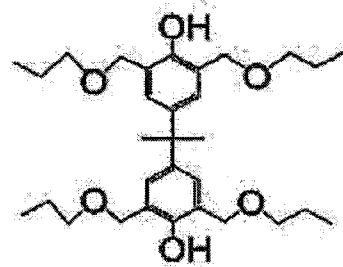
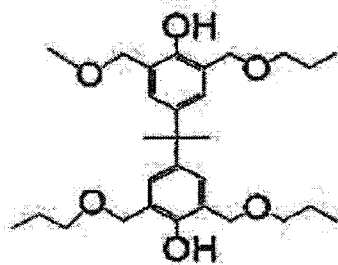
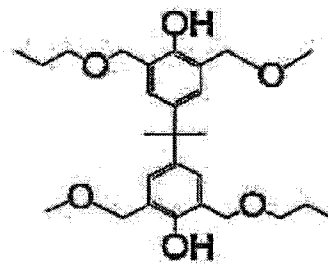
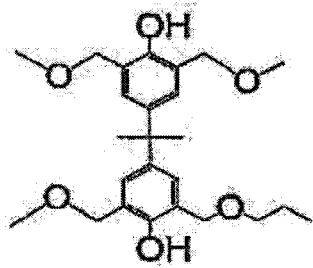
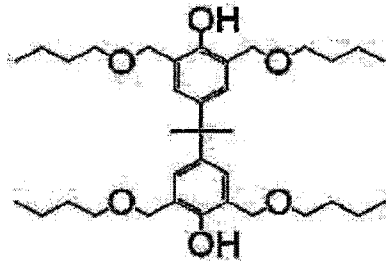
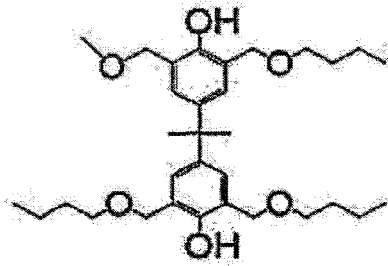
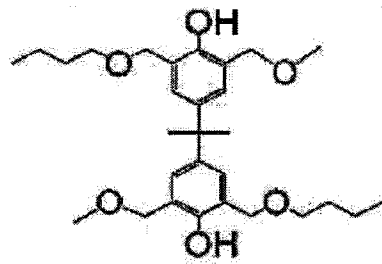
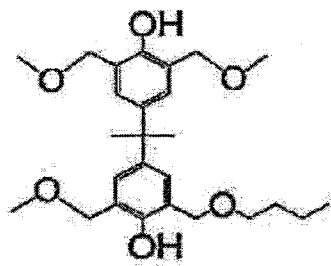
【0079】作為式(G-1)或式(G-2)表示的化合物，例如

可舉例以下的化合物。

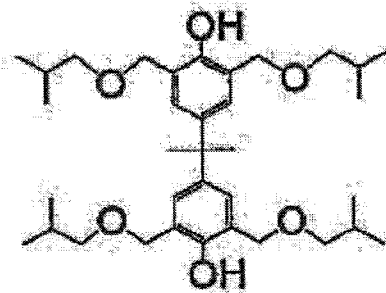
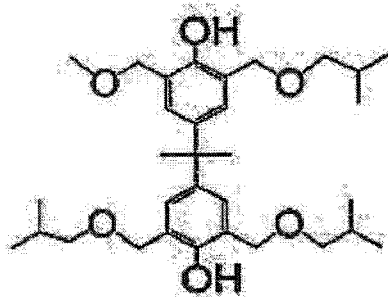
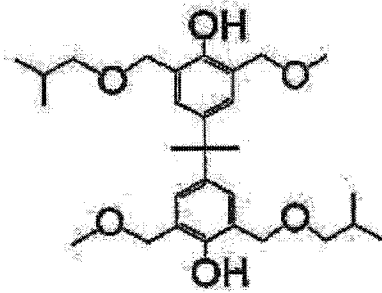
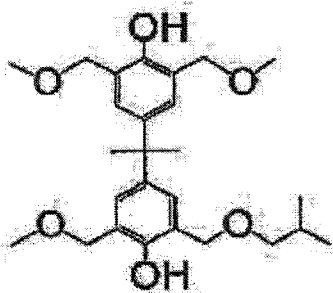
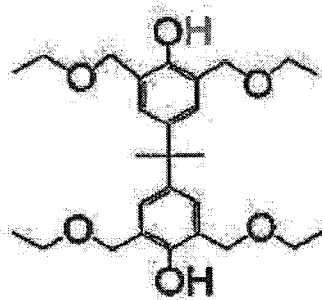
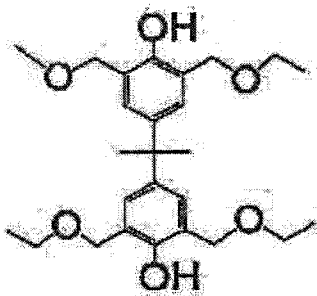
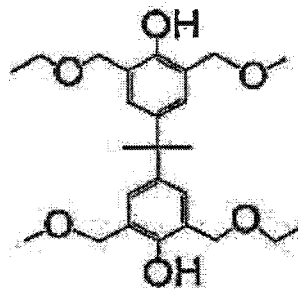
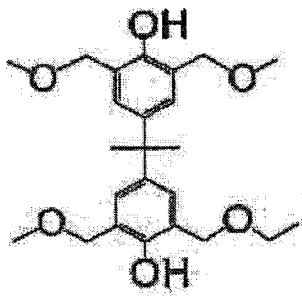
【化 3 5】



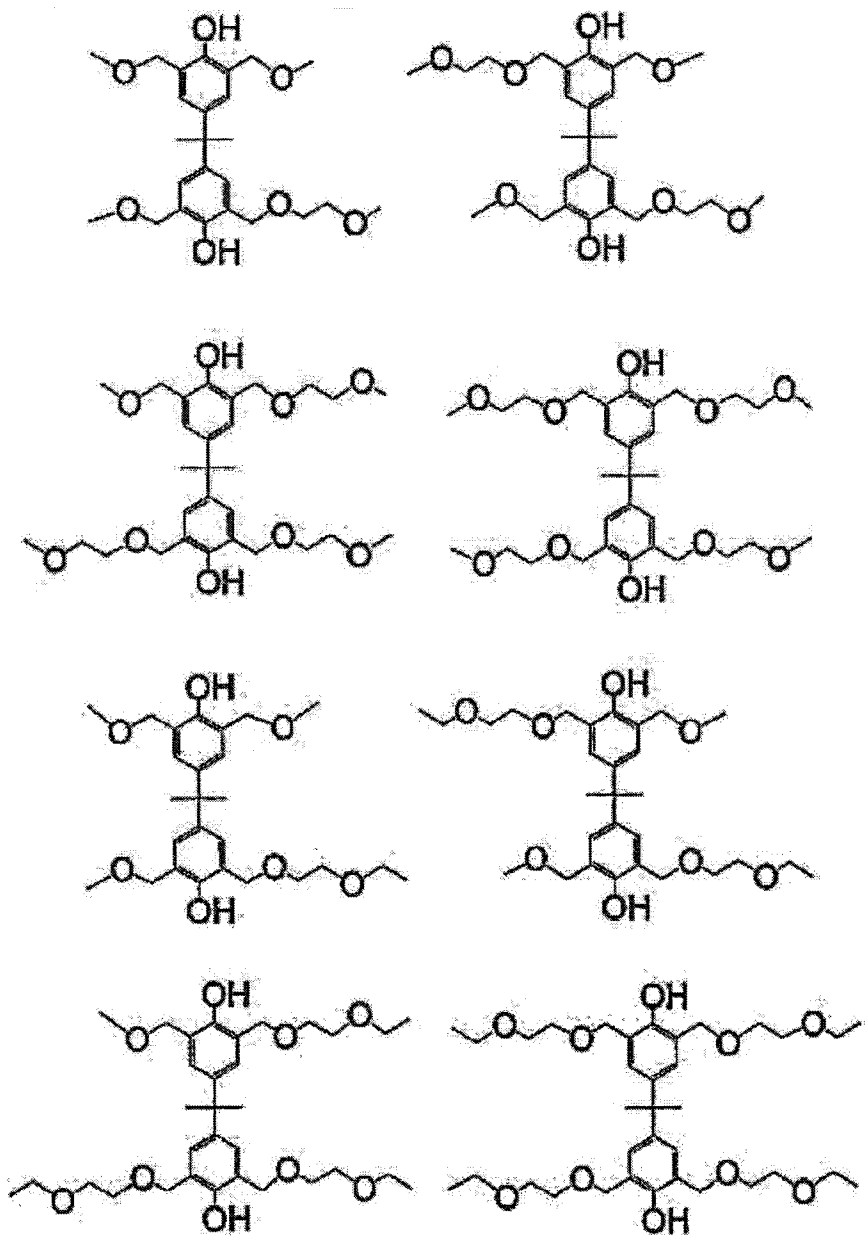
【化 3 6】



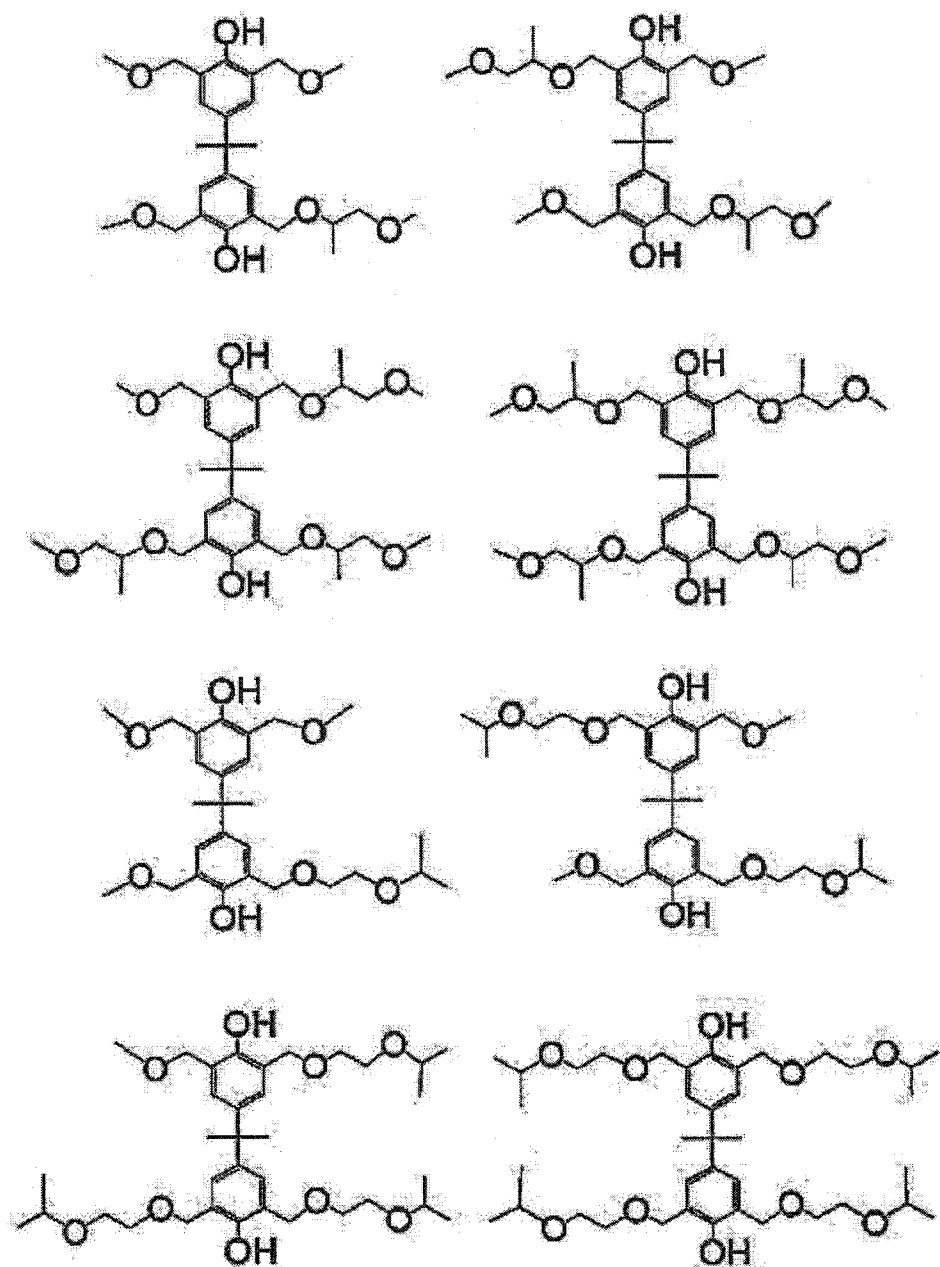
【化 3 7】



【化 3 8】

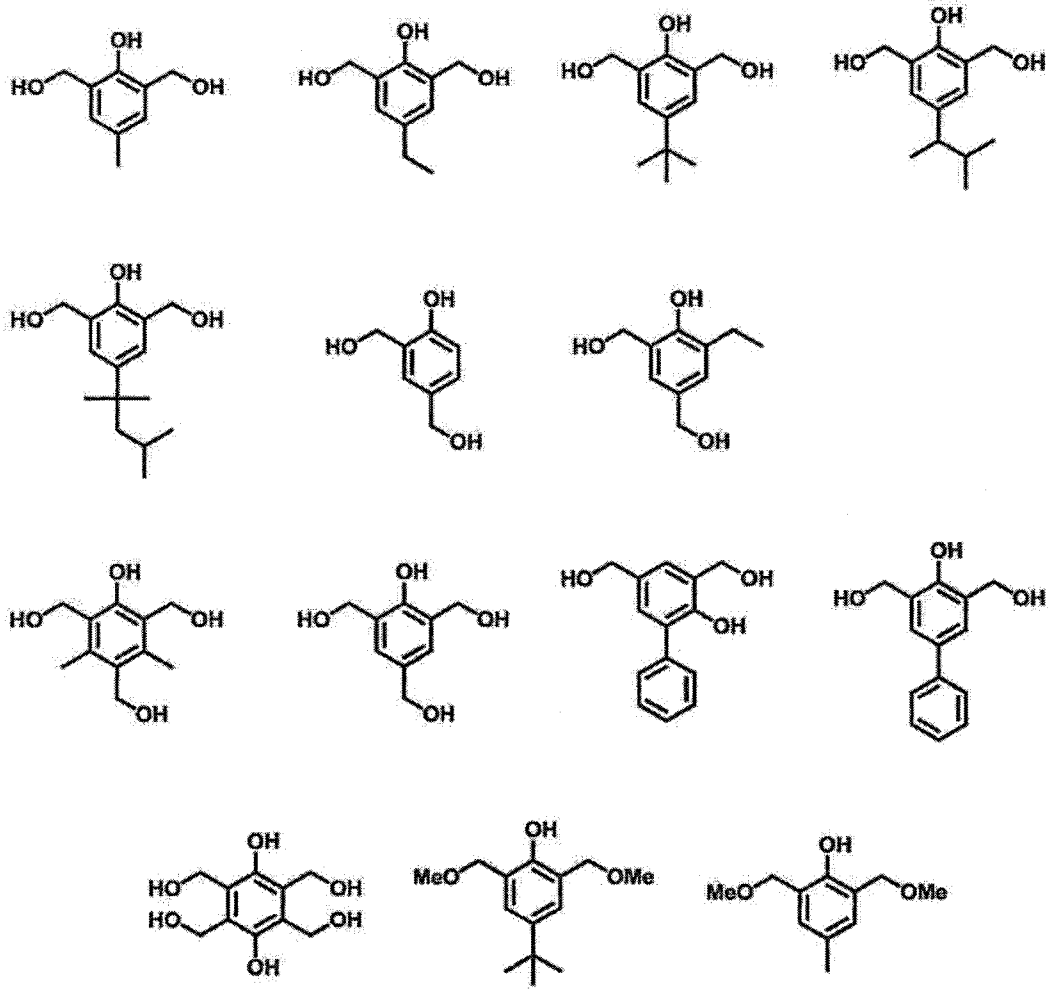


【化 3 9】

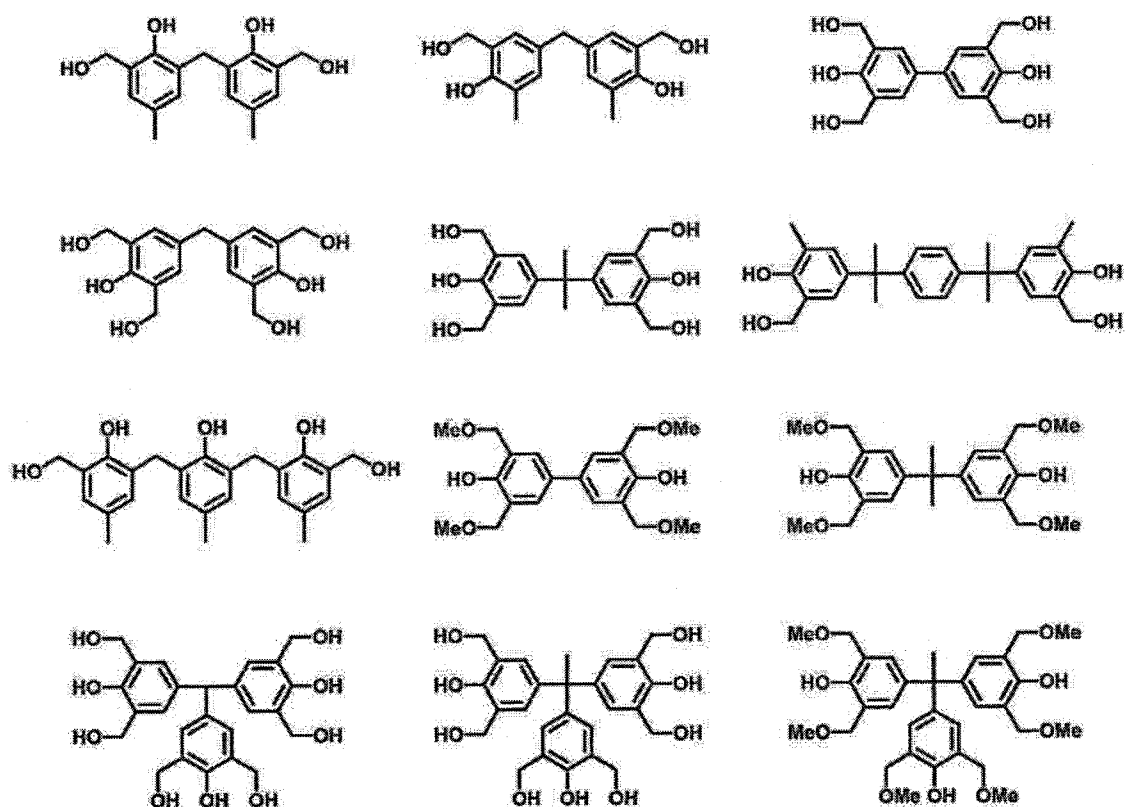


【0080】作為式(G-3)或式(G-4)表示的化合物，例如可舉例以下的化合物。

【化 4 0】



【化 4 1】



上述化合物可作為旭有機材工業股份有限公司、本州化學工業股份有限公司之製品來取得。作為製品，例如可舉例旭有機材工業股份有限公司之商品名TMOM-BP。

【0081】該等之中，較佳為甘脲化合物，具體來說，較佳為四羥甲基甘脲、四甲氧基甘脲、四甲氧基甲基甘脲、四羥甲基甘脲的羥甲基之1至4個被甲氧基甲基化之化合物或其混合物、四羥甲基甘脲的羥甲基之1至4個被醯氧基甲基化之化合物或其混合物，更佳為四甲氧基甲基甘脲。

【0082】交聯劑(C)的分子量並未特別限定，較佳為500以下。

【0083】阻劑下層膜形成用組成物中之交聯劑(C)的

含量並未特別限定，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%。

#### 【0084】

<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、光酸產生劑之任一種，但較佳使用熱酸產生劑。

作為熱酸產生劑，例如可舉例對甲苯磺酸、三氟甲磺酸、吡啶鎊-對甲苯磺酸鹽(吡啶鎊-對甲苯磺酸)、吡啶鎊苯酚磺酸、吡啶鎊-對羥基苯磺酸(對苯酚磺酸吡啶鎊鹽)、吡啶鎊-三氟甲磺酸、水楊酸、樟腦磺酸、5-磺柳酸、4-氯苯磺酸、4-羥基苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸、檸檬酸、安息香酸、羥基安息香酸、N-甲基嗎啉-對甲苯磺酸、N-甲基嗎啉-對羥基苯磺酸、N-甲基嗎啉-5-磺柳酸等磺酸化化合物及羧酸化化合物。

【0085】作為光酸產生劑，例如可舉例鎊鹽化合物、磺醯亞胺化合物及二磺醯基重氮甲烷化合物等。

【0086】作為鎊鹽化合物，例如可舉例二苯基碘鎊六氟磷酸鹽、二苯基碘鎊三氟甲磺酸鹽、二苯基碘鎊九氟正丁烷磺酸鹽、二苯基碘鎊全氟正辛烷磺酸鹽、二苯基碘鎊樟腦磺酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)碘鎊樟腦磺酸鹽及雙(4-第三丁基苯基)碘鎊三氟甲磺酸鹽等之碘鎊鹽化合物、及三苯基銻六氟銻酸鹽、三苯基銻九氟正丁烷磺酸鹽、三苯基銻樟腦磺酸鹽及三苯基銻三氟甲磺酸鹽等之銻鹽化合物

等。

【0087】作為磺醯亞胺化合物，例如可舉例N-(三氟甲烷磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(九氟正丁烷磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(樟腦磺醯氧基)琥珀醯亞胺及N-(三氟甲烷磺醯氧基)萘醯亞胺等。

【0088】作為二磺醯基重氮甲烷化合物，例如可舉例雙(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(對甲苯磺醯基)重氮甲烷、雙(2,4-二甲基苯磺醯基)重氮甲烷及甲基磺醯基-對甲苯磺醯基重氮甲烷等。

【0089】硬化觸媒(D)可僅使用一種，或可組合二種以上使用。

【0090】使用硬化觸媒(D)時，該硬化觸媒(D)的含有比例，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%。

#### 【0091】

<其他成分>

阻劑下層膜形成用組成物中，為了不產生針孔或條紋等，並進一步提升對於表面不均之塗佈性，可進而添加界面活性劑。

【0092】作為界面活性劑，例如可舉例聚氧乙炔月桂醚、聚氧乙炔硬脂醚、聚氧乙炔鯨蠟醚、聚氧乙炔油基醚等之聚氧乙炔烷基醚類、聚氧乙炔辛基酚醚、聚氧乙炔壬基酚醚等之聚氧乙炔烷基芳基醚類、聚氧乙炔·聚氧丙炔

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的非離子系界面活性劑、F-Top EF301、EF303、EF352 (Tohkem Products股份有限公司製，商品名)、MegaFace F171、F173、R-30(DIC股份有限公司製，商品名)、Fluorad FC430、FC431(住友3M股份有限公司製、商品名)、AashiGuard AG710、Surflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(AGC股份有限公司製，商品名)等的氟系界面活性劑、有機矽氧烷聚合物KP341(信越化學工業股份有限公司製)等。

該等界面活性劑的摻含量，相對於阻劑下層膜形成用組成物的全部固體成分，通常為2.0質量%以下，較佳為1.0質量%以下。

該等界面活性劑可單獨添加，且亦可組合2種以上添加。

**【0093】** 本發明之阻劑下層膜形成用組成物所包含的固體成分，亦即去除前述溶劑之成分例如為0.01質量%~10質量%。

**【0094】**

(阻劑下層膜)

本發明之阻劑下層為前述之阻劑下層膜形成用組成物的硬化物。

阻劑下層膜，例如可藉由將前述之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。

【0095】作為塗佈阻劑下層膜形成用組成物的半導體基板，例如可舉例矽晶圓、鍺晶圓，及砷化鎵、磷化銦、氮化鎵、氮化銦、氮化鋁等的化合物半導體晶圓。

【0096】使用表面形成有無機膜的半導體基板時，該無機膜例如藉由ALD(原子層沉積)法、CVD(化學氣相沉積)法、反應性濺鍍法、離子鍍法、真空蒸鍍法、旋轉塗佈法(旋塗式玻璃：SOG)來形成。作為前述無機膜，例如可舉例多晶矽膜、氧化矽膜、氮化矽膜、BPSG(Boro-Phospho Silicate Glass)膜、氮化鈦膜、氮氧化鈦膜、鎢膜、氮化鎵膜及砷化鎵膜。

【0097】藉由旋轉器、塗佈機等之適當的塗佈方法，將本發明之阻劑下層膜形成用組成物塗佈於此種半導體基板上。然後，藉由使用加熱板等之加熱手段進行烘烤，形成阻劑下層膜。作為烘烤條件，可從烘烤溫度 $100^{\circ}\text{C}$ ~ $400^{\circ}\text{C}$ 、烘烤時間0.3分鐘~60分鐘之中來適宜選擇。較佳為烘烤溫度 $120^{\circ}\text{C}$ ~ $350^{\circ}\text{C}$ 、烘烤時間0.5分鐘~30分鐘，更佳為烘烤溫度 $150^{\circ}\text{C}$ ~ $300^{\circ}\text{C}$ 、烘烤時間0.8分鐘~10分鐘。

【0098】作為阻劑下層膜的膜厚，例如 $0.001\mu\text{m}(1\text{nm})$ ~ $10\mu\text{m}$ 、 $0.002\mu\text{m}(2\text{nm})$ ~ $1\mu\text{m}$ 、 $0.005\mu\text{m}(5\text{nm})$ ~ $0.5\mu\text{m}(500\text{nm})$ 、

0.001 $\mu\text{m}$ (1nm)~0.05 $\mu\text{m}$ (50nm) 、 0.002 $\mu\text{m}$ (2nm)~0.05 $\mu\text{m}$ (50nm) 、  
0.003 $\mu\text{m}$ (3nm)~0.05 $\mu\text{m}$ (50nm) 、 0.004 $\mu\text{m}$ (4nm)~0.05 $\mu\text{m}$ (50nm) 、  
0.005 $\mu\text{m}$ (5nm)~0.05 $\mu\text{m}$ (50nm) 、 0.003 $\mu\text{m}$ (3nm)~0.03 $\mu\text{m}$ (30nm) 、  
0.003 $\mu\text{m}$ (3nm)~0.02 $\mu\text{m}$ (20nm) 、 0.005 $\mu\text{m}$ (5nm)~0.02 $\mu\text{m}$ (20nm) 、  
0.005 $\mu\text{m}$ (5nm)~0.02 $\mu\text{m}$ (20nm) 、 0.003 $\mu\text{m}$ (3nm)~0.01 $\mu\text{m}$ (10nm) 、  
0.005 $\mu\text{m}$ (5nm)~0.01 $\mu\text{m}$ (10nm) 、 0.003 $\mu\text{m}$ (3nm)~0.006 $\mu\text{m}$ (6nm) 或  
0.005 $\mu\text{m}$ (5nm)。

**【 0099 】** 本說明書中之阻劑下層膜之膜厚的測定方法，如同以下。

• 測定裝置名：橢圓式膜厚測定裝置 RE-3100 (SCREEN股份有限公司)

• SWE(單波長橢圓偏光儀)模式  
• 8點之算術平均(例如，晶圓X方向以1cm間隔測定8點)

### **【 0100 】**

(積層體)

本發明之積層體具備半導體基板與本發明之阻劑下層膜。

作為半導體基板，例如可舉例前述半導體基板。

阻劑下層膜係例如配置在半導體基板之上。

### **【 0101 】**

(半導體元件的製造方法、圖案形成方法)

本發明之半導體元件的製造方法至少包含以下的步驟。

- 使用本發明之阻劑下層膜形成用組成物於半導體基板上形成阻劑下層膜的步驟，以及

- 於阻劑下層膜上形成阻劑膜的步驟

【0102】本發明之圖案形成方法至少包含以下的步驟。

- 使用本發明之阻劑下層膜形成用組成物於半導體基板上形成阻劑下層膜的步驟，

- 於阻劑下層膜上形成阻劑膜的步驟

- 對阻劑膜照射光或電子束，接著，將阻劑膜顯影，得到阻劑圖案的步驟，以及

- 將阻劑圖案使用作為遮罩，對阻劑下層膜進行蝕刻的步驟

【0103】通常，在阻劑下層膜上形成阻劑層。

阻劑層的膜厚，較佳為200nm以下，更佳為150nm以下，再更佳為100nm以下，特佳為80nm以下。又，阻劑層的膜厚，較佳為10nm以上，更佳為20nm以上，特佳為30nm以上。

【0104】作為在阻劑下層膜上使用公知方法(例如，阻劑組成物的塗佈及燒成)所形成之阻劑，只要是可回應照射所使用之光或電子束(EB)者，則並未特別限定。可使用負型光阻及正型光阻之任一者。

另，本說明書中，回應EB之阻劑亦稱作光阻。

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、由具有藉由酸進行分解而提升鹼溶解

速度之基的黏合劑與光酸產生劑所成之化學增幅型光阻、由藉由酸進行分解而提升光阻之鹼溶解速度的低分子化合物與鹼可溶性黏合劑與光酸產生劑所成之化學增幅型光阻、及由具有藉由酸進行分解而提升鹼溶解速度之基的黏合劑與藉由酸進行分解而提升光阻之鹼溶解速度的低分子化合物與光酸產生劑所成之化學增幅型光阻、含有金屬元素的阻劑等。例如可舉例JSR股份有限公司製商品名V146G、Shipley公司製商品名APEX-E、住友化學股份有限公司製商品名PAR710及信越化學工業股份有限公司製商品名AR2772、SEPR430等。又，例如可舉出如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。

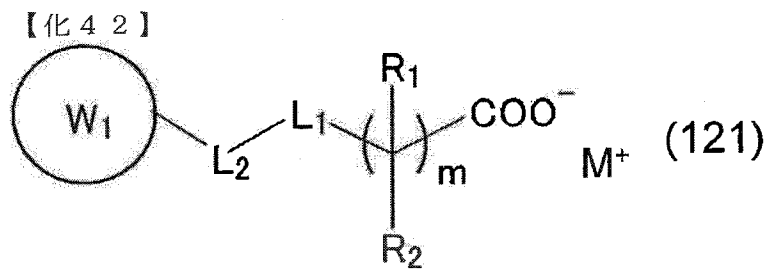
【 0105 】 又，可使用 WO2019/188595、WO2019/187881、WO2019/187803、WO2019/167737、WO2019/167725、WO2019/187445、WO2019/167419、WO2019/123842、WO2019/054282、WO2019/058945、WO2019/058890、WO2019/039290、WO2019/044259、WO2019/044231、WO2019/026549、WO2018/193954、WO2019/172054、WO2019/021975、WO2018/230334、WO2018/194123、日本特開 2018-180525、WO2018/190088、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析度圖案化組成物等所謂的阻劑組成物、含有金屬之阻劑組成物，但不限定於此等。

【0106】作為阻劑組成物，例如可舉例以下的組成物。

【0107】一種感活性光線性或感放射線性樹脂組成物，其包含：樹脂 A，含有具有以藉由酸之作用而脫離之保護基來保護極性基的酸分解性基之重複單元；及下述通式(121)表示的化合物。

【0108】



通式(121)中， $m$ 表示1~6之整數。

$R_1$ 及 $R_2$ 分別獨立表示氟原子或全氟烷基。

$L_1$ 表示-O-、-S-、-COO-、-SO<sub>2</sub>-或-SO<sub>3</sub>-。

$L_2$ 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。

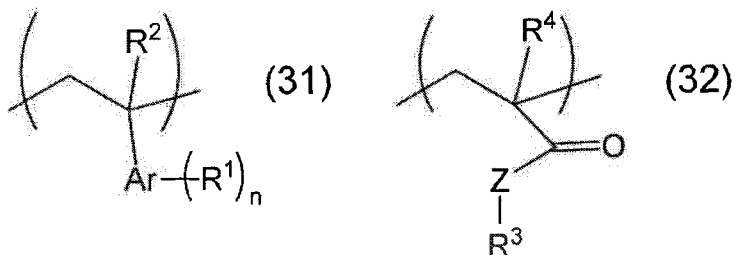
$M^+$ 表示陽離子。

【0109】一種極紫外線或電子束微影用含金屬之膜形成組成物，其含有具有金屬-氧共價鍵之化合物與溶劑，且構成上述化合物的金屬元素屬於週期表第3族~第15族之第3週期~第7週期。

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

【0111】

【化 4 3】



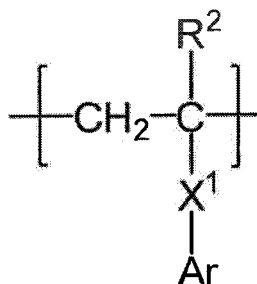
(式(31)中，Ar係從碳原子數6~20之芳烴去除 $(n+1)$ 個

氫原子之基。R<sup>1</sup>為羥基、氫硫基或碳原子數1~20之1價有機基。n為0~11之整數。n為2以上時，複數的R<sup>1</sup>為相同或不同。R<sup>2</sup>為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。式(32)中，R<sup>3</sup>為包含上述酸解離性基之碳原子數1~20的1價基。Z為單鍵、氧原子或硫原子。R<sup>4</sup>為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。)

【0112】一種阻劑組成物，其含有：包含具有環狀碳酸酯構造之構造單元、下述式表示之構造單元及具有酸不穩定基之構造單元的樹脂(A1)與酸產生劑。

【0113】

【化44】



[式中，

R<sup>2</sup>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<sup>1</sup>表示單鍵、-CO-O-\*或-CO-NR<sup>4</sup>-\*，\*表示與-Ar之鍵結處，R<sup>4</sup>表示氫原子或碳原子數1~4之烷基，Ar表示可具有選自由羥基及羧基所成群組中之1個以上之基的碳原子數6~20之芳香族烴基。]

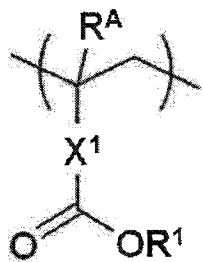
【0114】作為阻劑膜，可舉例如以下。

【0115】一種阻劑膜，其包含基底樹脂，該基底樹脂包含下述式(a1)表示之重複單元及/或下述式(a2)表示之重

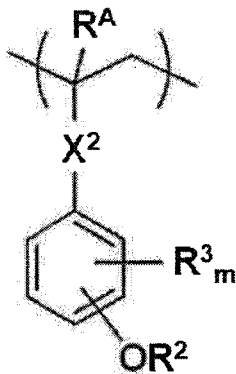
複單元，與藉由曝光來產生鍵結於聚合物主鏈之酸的重複單元。

【0116】

【化45】



(a1)



(a2)

(式(a1)及式(a2)中， $R^A$ 分別獨立為氫原子或甲基。 $R^1$ 及 $R^2$ 分別獨立為碳原子數4~6之3級烷基。 $R^3$ 分別獨立為氟原子或甲基。 $m$ 為0~4之整數。 $X^1$ 為單鍵、伸苯基或伸萘基、或包含選自酯鍵、內酯環、伸苯基及伸萘基之至少1種的碳原子數1~12的連結基。 $X^2$ 為單鍵、酯鍵或醯胺鍵。)

【0117】作為阻劑材料，可舉例如以下。

【0118】一種阻劑材料，其包含具有下述式(b1)或式(b2)表示之重複單元的聚合物。

【0119】

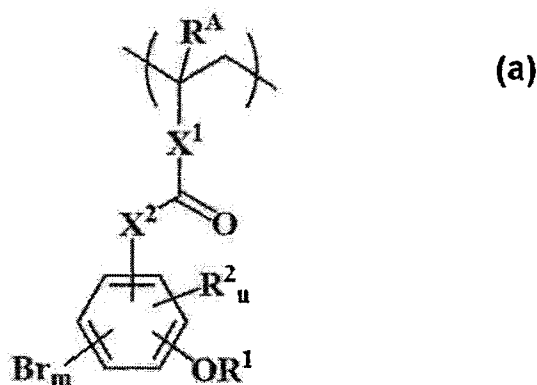


基、碳酸酯基或磺酸酯基取代。又， $R^1$ 與 $R^2$ 可鍵結並與該等所鍵結之硫原子一同形成環。)

【0120】一種包含基底樹脂之阻劑材料，該基底樹脂含有包含下述式(a)表示之重複單元的聚合物。

【0121】

【化47】



(式(a)中， $R^A$ 為氫原子或甲基。 $R^1$ 為氫原子或酸不穩定基。 $R^2$ 為直鏈狀、分支狀或環狀的碳原子數1~6之烷基、或溴以外的鹵素原子。 $X^1$ 為單鍵或伸苯基、或可含有酯基或內酯環之直鏈狀、分支狀或環狀的碳原子數1~12之伸烷基。 $X^2$ 為-O-、-O-CH<sub>2</sub>-或-NH-。 $m$ 為1~4之整數。 $u$ 為0~3之整數。但， $m+u$ 為1~4之整數。)

【0122】一種阻劑組成物，其係藉由曝光產生酸且藉由酸之作用而對顯影液之溶解性會變化之阻劑組成物，其中

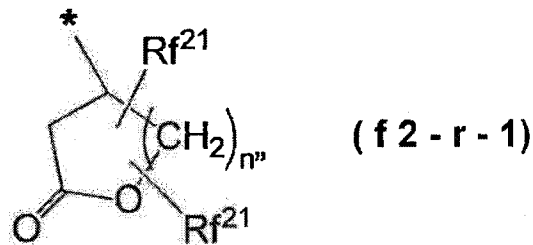
含有藉由酸之作用而對顯影液之溶解性會變化之基材成分(A)及對於鹼顯影液顯示分解性的氟添加劑成分(F)，

前述氟添加劑成分(F)含有氟樹脂成分(F1)，該氟樹脂成分(F1)具有包含鹼解離性基之構成單元(f1)與包含下述

通式(f2-r-1)表示之基之構成單元(f2)。

【0123】

【化48】

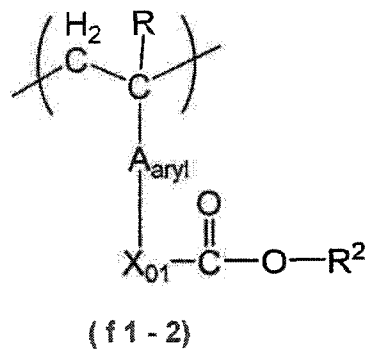
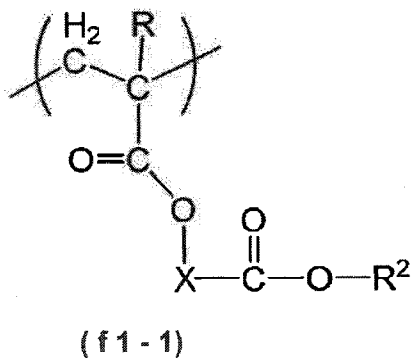


[式(f2-r-1)中， $Rf^{21}$ 分別獨立為氫原子、烷基、烷氧基、羥基、羥基烷基或氰基。 $n''$ 為0~2之整數。\*為鍵結處。]

【0124】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。

【0125】

【化49】



[式(f1-1)、(f1-2)中，R分別獨立為氫原子、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價連結基。 $A_{aryl}$ 為可具有取代基之2價之芳香族環式基。 $X_{01}$ 為單鍵或2價連結基。 $R^2$ 分別獨立為具有氟原子之有機基。]

【0126】作為塗料、塗佈溶液及塗佈組成物，可舉例如以下。

【0127】一種塗料，其包含藉由金屬碳鍵及/或金屬羧酸酯鍵而具有有機配位子之金屬側氧基(oxo)-羥基(hydroxo)網絡。

【0128】一種無機側氧基/羥基基底之組成物。

【0129】一種塗佈溶液，其包含有機溶劑、第一有機金屬組成物及水解性的金屬化合物，其中，前述第一有機金屬組成物係以式 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ (此處， $0 < z \leq 2$ 及 $0 < (z+x) \leq 4$ )、式 $R'_nSnX_{4-n}$ (此處， $n=1$ 或 $2$ )或該等之混合物所表示，此處，R及R'獨立為具有1~31個碳原子的烴基，及X為具有對Sn之水解性鍵結的配位子或該等之組合；前述水解性的金屬化合物係以式 $MX'_v$ (此處，M為選自元素週期表之第2~16族的金屬， $v=2\sim 6$ 之數，及X'為具有水解性之M-X鍵結的配位子或該等之組合)所表示。

【0130】一種塗佈溶液，其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1有機金屬化合物，其中，前述溶液中含有約0.0025M~約1.5M之錫，R為具有3~31個碳原子之烷基或環烷基，前述烷基或環烷基係在第2級或第3級碳原子上與錫鍵結。

【0131】一種無機圖案形成前驅物水溶液，其係包含水、金屬次氧化物陽離子、多原子無機陰離子及含有過氧化物基所成之感放射線配體(ligand)的混合物所構成。

【0132】光或電子束的照射係例如，通過用於形成特

定圖案之遮罩(倍縮光罩)來進行。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，以適用於EB(電子束)或EUV(極紫外線：13.5nm)照射用較佳，以適用於EUV(極紫外線)曝光用更佳。

作為電子束之照射能量及光之曝光量，並未特別限定。

**【0133】** 在光或電子束之照射後且在顯影之前，可進行烘烤(PEB：Post Exposure Bake)。

作為烘烤溫度，並未特別限定，較佳為60°C~150°C，更佳為70°C~120°C，特佳為75°C~110°C。

作為烘烤時間，並未特別限定，較佳為1秒~10分鐘，更佳為10秒~5分鐘，特佳為30秒~3分鐘。

**【0134】** 顯影例如可使用鹼顯影液。

作為顯影溫度，例如可舉例5°C~50°C。

作為顯影時間，例如可舉例10秒~300秒。

作為鹼顯影液，例如可使用氫氧化鈉、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、正丙基胺等之第一胺類、二乙基胺、二正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4級銨鹽、吡咯、哌啶等之環狀胺類等的鹼類之水溶液。又，在上述鹼類之水溶液中亦可適當量添加異丙醇等之醇類、非離子系等之界面活性劑來使用。該等

之中，較佳之顯影液為四級銨鹽之水溶液，再更佳為氫氧化四甲銨之水溶液及膽鹼之水溶液。又，亦可在該等顯影液中添加界面活性劑等。亦可使用以乙酸丁酯等之有機溶劑替代鹼顯影液進行顯影，而將光阻之鹼溶解速度未提升之部分進行顯影的方法。

**【0135】** 接著，將形成之阻劑圖案作為遮罩，對阻劑下層膜進行蝕刻。蝕刻可為乾式蝕刻，亦可為濕式蝕刻，較佳為乾式蝕刻。

在使用之半導體基板之表面上形成前述無機膜時，使該無機膜之表面露出，而在使用之半導體基板之表面上未形成前述無機膜時，使該半導體基板之表面露出。然後，經由將半導體基板藉由公知的方法(乾式蝕刻法等)對半導體基板進行加工的步驟，可製造半導體元件。

#### [實施例]

**【0136】** 接著，舉出實施例來具體說明本發明之內容，但本發明並不限定於該等。

#### **【0137】**

#### <分子量的測定>

本說明書之下述合成例1~5、比較合成例1及比較合成例2所示之聚合物的重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析法(以下簡稱為GPC)而得之測定結果。測定係使用東曹股份有限公司製GPC裝置，測定條件等係如下述。

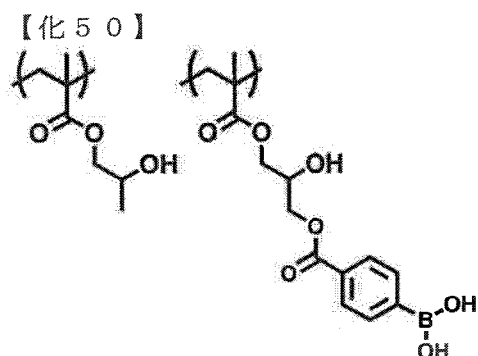
- GPC管柱：TSKgel Super-MultiporeHZ-N(2支)

- 管柱溫度：40℃
- 溶劑：四氫呋喃(THF)
- 流量：0.35ml/分鐘
- 標準試料：聚苯乙烯(東曹股份有限公司製)

### 【0138】

#### <合成例1>

將甲基丙烯酸縮水甘油酯/甲基丙烯酸2-羥基乙酯共聚物(大阪有機化學工業製，丙二醇單甲醚溶液)18.30g、4-羧基苯基硼酸(東京化成工業股份有限公司製)1.43g及四丁基溴化鎘(北興化學工業股份有限公司製)0.11g，加入至反應容器中之丙二醇單甲醚(以下，本說明書中簡稱為PGME)6.71g中進行溶解。將反應容器進行氮取代後，於80℃下反應24小時，得到包含聚合物1之溶液。進行GPC分析之結果，所得之聚合物1以標準聚苯乙烯換算，重量平均分子量為7,600，分散度為4.2。聚合物1中存在之構造如下述式所示。

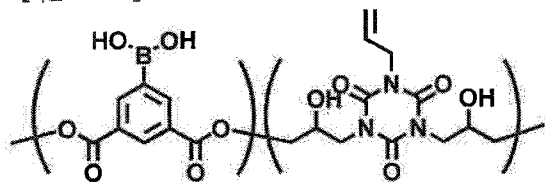


### 【0139】

#### <合成例2>

將單烯丙基二縮水甘油基異三聚氰酸(四國化成工業股份有限公司製)5.00g、3,5-二羧基苯基硼酸(東京化成工業股份有限公司製)3.93g及四丁基溴化鎘(北興化學工業股份有限公司製)0.45g，加入至反應容器中之PGME 14.07g中進行溶解。將反應容器進行氫取代後，於140℃下反應24小時，得到包含聚合物2之溶液。進行GPC分析之結果，所得之聚合物2以標準聚苯乙烯換算，重量平均分子量為870，分散度為1.3。聚合物2中存在之構造如下述式所示。

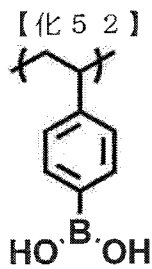
【化51】



【0140】

<合成例3>

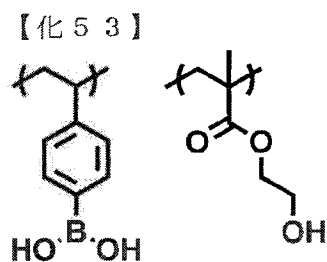
將4-乙炔基苯基硼酸(東京化成工業股份有限公司製)3.00g及偶氮雙異丁腈(東京化成工業股份有限公司製)0.38g溶解於PGME 13.50g中，得到溶液。將所得之溶液添加至裝有PGME 5.63g的保持在80℃的反應容器中，反應24小時，得到包含聚合物3之溶液。進行GPC分析之結果，所得之聚合物3以標準聚苯乙烯換算，重量平均分子量為13,300，分散度為3.1。聚合物3中存在之構造如下述式所示。



## 【 0141】

## &lt;合成例 4&gt;

將 4-乙 烯 基 苯 基 硼 酸 (東 京 化 成 工 業 股 份 有 限 公 司 製)2.00g、 甲 基 丙 烯 酸 2-羥 基 乙 酯 (東 京 化 成 工 業 股 份 有 限 公 司 製)0.95g 及 偶 氮 雙 異 丁 腈 (東 京 化 成 工 業 股 份 有 限 公 司 製)0.52g 溶 解 於 PGME 19.62g 中， 得 到 溶 液。 將 所 得 之 溶 液 添 加 至 裝 有 PGME11.54g 的 保 持 在 60℃ 的 反 應 容 器 中， 反 應 24 小 時， 得 到 包 含 聚 合 物 4 之 溶 液。 進 行 GPC 分 析 之 結 果， 所 得 之 聚 合 物 4 以 標 準 聚 苯 乙 烯 換 算， 重 量 平 均 分 子 量 為 16,500， 分 散 度 為 5.0。 聚 合 物 4 中 存 在 之 構 造 如 下 述 式 所 示。

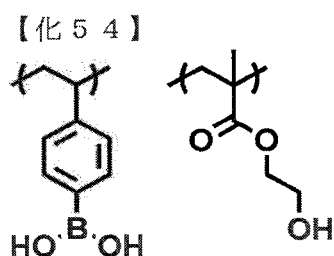


## 【 0142】

## &lt;合成例 5&gt;

將 4-乙 烯 基 苯 基 硼 酸 (東 京 化 成 工 業 股 份 有 限 公 司 製)2.00g、 甲 基 丙 烯 酸 2-羥 基 乙 酯 (東 京 化 成 工 業 股 份 有 限

公司製)1.76g及偶氮雙異丁腈(東京化成工業股份有限公司製)0.66g溶解於PGME 25.02g中，得到溶液。將所得之溶液添加至裝有PGME14.72g的保持在60°C的反應容器中，反應24小時，得到包含聚合物5之溶液。進行GPC分析之結果，所得之聚合物5以標準聚苯乙烯換算，重量平均分子量為25,100，分散度為6.1。聚合物5中存在之構造如下述式所示。

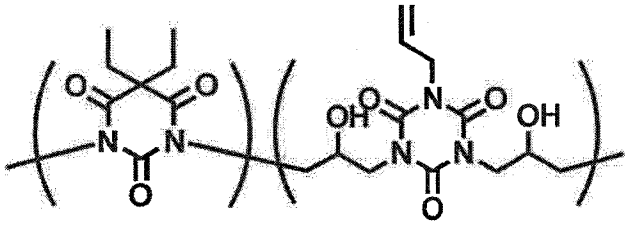


【0143】

<比較合成例1>

將單烯丙基二縮水甘油基異三聚氰酸(四國化成工業股份有限公司製)100.00g、5,5-二乙基巴比妥酸66.4g及苄基三乙基氯化銨4.1g，加入至反應容器中之PGME 682.00g中進行溶解。將反應容器進行氮取代後，於130°C下反應24小時，得到包含比較聚合物1之溶液。進行GPC分析之結果，所得之比較聚合物1以標準聚苯乙烯換算，重量平均分子量為6,800，分散度為4.8。比較聚合物1中存在之構造如下述式所示。

【化 5 5】

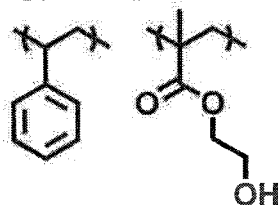


【 0144】

<比較合成例 2>

將苯乙烯(東京化成工業股份有限公司製)6.00g、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯(東京化成工業股份有限公司製)2.50g及偶氮雙異丁腈(東京化成工業股份有限公司製)0.43g溶解於丙二醇單甲醚乙酸酯(以下，本說明書中簡稱為 PGMEA)20.82g中，得到溶液。將所得之溶液添加至裝有 PGMEA14.87g的保持在 140℃ 的反應容器中，反應 24 小時，得到包含比較聚合物 2 之溶液。進行 GPC 分析之結果，所得之比較聚合物 2 以標準聚苯乙烯換算，重量平均分子量為 7,700，分散度為 2.6。比較聚合物 2 中存在之構造如下述式所示。

【化 5 6】



【 0145】

(阻劑下層膜形成用組成物的調製)

(實施例、比較例)

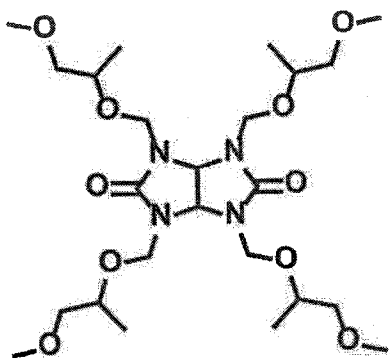
將上述合成例 1~5、比較合成例 1 及比較合成例 2 所得

之聚合物、交聯劑、硬化觸媒、溶劑以表 1-1、表 1-2 所示的比例，且固體成分成為約 0.18 質量%~0.20 質量%的方式進行混合，並藉由使用 0.1 $\mu$ m 之氟樹脂製過濾器進行過濾，分別調製阻劑下層膜形成用組成物。

【0146】表 1-1、表 1-2 中之簡稱的意義如下述。

- PL-LI：四甲氧基甲基甘脲
- PGME-PL：Imidazo[4,5-d]imidazole-2,5(1H,3H)-dione, tetrahydro-1,3,4,6-tetrakis[(2-methoxy-1-methylethoxy)methyl]-(下述構造式)

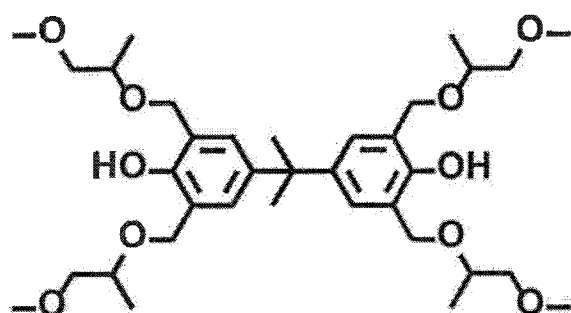
【化 5 7】



【0147】

- PGME-BIP-A：Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene) bis[2,6-bis[(2-methoxy-1-methylethoxy)methyl]-(下述構造式)]

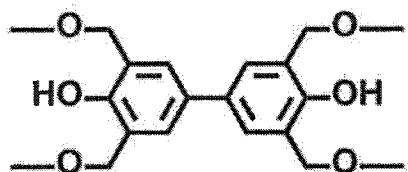
【化 5 8】



【 0148】

TMOM-BP：3,3',5,5'-肆(甲氧基甲基)-[1,1'-聯苯基]-4,4'-二醇(下述構造式)

【化 5 9】



- PyPSA：吡啶鎊-對羥基苯磺酸
- R-30N：界面活性劑(DIC(公司)製)
- PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯
- PGME：丙二醇單甲醚

各添加量以質量份表示，溶劑以組成比表示。

【 0149】

【表 1 - 1】

	聚合物	交聯劑	硬化觸媒	溶劑	
實施例 1	合成例 1	PGME-PL	PyPSA	PGME	PGMEA
(質量份)	0.146	0.040	0.004	70	30
實施例 2	合成例 2	PGME-BIP-A	PyPSA	PGME	PGMEA
(質量份)	0.118	0.059	0.003	90	10
實施例 3	合成例 3	TMOM-BP	PyPSA	PGME	PGMEA
(質量份)	0.138	0.048	0.004	90	10
實施例 4	合成例 4	PGME-PL	PyPSA	PGME	PGMEA
(質量份)	0.121	0.061	0.003	90	10
實施例 5	合成例 5	PGME-PL	PyPSA	PGME	PGMEA
(質量份)	0.131	0.046	0.003	90	10
實施例 6	合成例 5	PGME-PL	PyPSA	PGME	PGMEA
(質量份)	0.118	0.059	0.003	90	10

## 【0150】

【表 1 - 2】

	聚合物	交聯劑	硬化觸媒	界面 活性劑	溶劑	
比較例 1	比較合成例 1	PL-LI	PyPSA	R-30N	PGME	PGMEA
(質量份)	0.149	0.037	0.003	0.001	70	30
比較例 2	比較合成例 2	PGME-PL	PyPSA	-	PGME	PGMEA
(質量份)	0.154	0.042	0.004	-	30	70

## 【0151】

(對於光阻溶劑之溶出試驗)

將實施例 1~6、比較例 1 及比較例 2 之阻劑下層膜形成用組成物，分別使用旋轉器塗佈到矽晶圓上。將該矽晶圓在加熱板上以 205℃ 或 240℃ 烘烤 60 秒，得到膜厚 5nm 之膜。將該等阻劑下層膜浸漬於使用於光阻之溶劑的丙二醇單甲醚/丙二醇單甲醚乙酸酯 = 70/30(質量比)之混合溶液中，膜厚變化為 5Å 以下時評估為「良」，超過 5Å 時評估為「不良」。將烘烤溫度及其結果示於表 2。

## 【 0152】

【表 2】

	烘烤溫度	溶出試驗
實施例 1	205°C	良
實施例 2	205°C	良
實施例 3	240°C	良
實施例 4	205°C	良
實施例 5	205°C	良
實施例 6	205°C	良
比較例 1	205°C	良
比較例 2	205°C	良

## 【 0153】

(阻劑圖案化評估)

[藉由電子束描繪裝置所得之阻劑圖案的形成試驗]

將實施例 1~6、比較例 1 及比較例 2 之阻劑下層膜形成用組成物，分別使用旋轉器塗佈到矽晶圓上。將該矽晶圓在加熱板上以 205°C 或 240°C 烘烤 60 秒，得到膜厚 5nm 之阻劑下層膜。將 EUV 用正型阻劑溶液旋轉塗佈在該阻劑下層膜上，以 130°C 加熱 60 秒，形成 EUV 阻劑膜。對於該阻劑膜，使用電子束描繪裝置 (ELS-G130) 以指定的條件進行曝光。曝光後，以 100°C 進行 60 秒烘烤 (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 (東京應化工業股份有限公司製，商品名 NMD-3) 進行 30 秒覆液顯影。形成孔尺寸為 16nm~26nm 之阻劑圖案。阻劑圖案之長度測量係使用掃描型電子顯微鏡 (股份有限公司日立 High-Technologies 製，CG4100)。

對於如此所得之光阻圖案，進行是否可以形成 23nm

之接觸孔 (C/H)。在實施例 1~6 的所有情況下，確認 23nmC/H 圖案形成。又，將形成了 23nm 接觸孔之電荷量作為最佳照射能量 ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )。將比較例 1 之最佳照射能量設為 1.00 時之最佳照射能量的相對值示於表 3。在實施例 1~6 中，確認到與比較例 1 及比較例 2 相比，最佳照射能量降低。

**【 0154 】**

【表 3】

	烘烤溫度	照射能量 (相對值)
實施例 1	205°C	0.93
實施例 2	205°C	0.98
實施例 3	240°C	0.86
實施例 4	205°C	0.85
實施例 5	205°C	0.88
實施例 6	205°C	0.88
比較例 1	205°C	1.00
比較例 2	205°C	1.02

## 【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，其包含具有硼酸構造之聚合物(A)及溶劑(B)。

【請求項2】如請求項1之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述硼酸構造為芳基硼酸構造。

【請求項3】如請求項1之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述溶劑(B)包含選自由烷二醇單烷基醚及烷二醇單烷基醚的單羧酸酯所成群組中之至少一種。

【請求項4】如請求項1之阻劑下層膜形成用組成物，其進而包含交聯劑(C)。

【請求項5】如請求項4之阻劑下層膜形成用組成物，其中，前述交聯劑(C)為選自由胺基塑料交聯劑及酚醛塑料交聯劑所成群組中之至少1種。

【請求項6】如請求項1之阻劑下層膜形成用組成物，其進而包含硬化觸媒(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】一種半導體元件的製造方法，其包含：  
使用如請求項1~6中任一項之阻劑下層膜形成用組成物於半導體基板上形成阻劑下層膜的步驟，以及  
於前述阻劑下層膜上形成阻劑膜的步驟。

【請求項10】一種圖案形成方法，其包含：

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

於前述阻劑下層膜上形成阻劑膜的步驟，

對前述阻劑膜照射光或電子束，接著，將前述阻劑膜顯影，得到阻劑圖案的步驟，以及

將前述阻劑圖案使用作為遮罩，對前述阻劑下層膜進行蝕刻的步驟。