

202403454



(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 202403454 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 16 日

(21) 申請案號：112110934

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 23 日

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

C08G61/12 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30) 優先權：2022/03/23 日本

2022-047111

(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)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 89 頁

(54) 名稱

具有萸骨架之阻劑下層膜形成組成物

(57) 摘要

本發明為一種 EB 或 EUV 微影用阻劑下層膜形成用組成物，其含有：包含萸構造的聚合物及溶劑。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

具有萸骨架之阻劑下層膜形成組成物

【中文】

本發明為一種EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物，其含有：包含萸構造的聚合物及溶劑。

【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】

具有蕈骨架之阻劑下層膜形成組成物

【技術領域】

【0001】本發明關於一種EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物、EB或EUV微影用阻劑下層膜、半導體加工用基板、半導體元件的製造方法及圖案形成方法。

【先前技術】

【0002】在LSI(半導體積體電路)等的半導體裝置方面，隨著積體度的提升、需要形成微細圖案，近年來最小圖案尺寸到達了100nm以下。

這樣的半導體裝置中的微細圖案形成，已藉由曝光裝置光源的短波長化及改良阻劑材料而實現。現在是實行以深紫外線、波長193nm的ArF(氟化氫)準分子雷射光為光源，並透過水進行曝光的液浸曝光法，關於阻劑材料，也正在開發以丙烯酸樹脂為基底的各種ArF對應阻劑材料。

【0003】此外，作為新一代的曝光技術，已經朝向利用電子束(EB：Electron beam)的EB曝光法，或以波長13.5nm的軟X光為光源的EUV(極紫外線)曝光法作檢討，圖案尺寸到了30nm以下，正在往更進一步的微細化發展。

然而，隨著這樣的圖案尺寸的微細化，阻劑圖案側壁

的粗糙(LER：Line edge roughness)及阻劑圖案寬度的不均勻(LWR：Line width roughness)變得嚴重，對元件性能造成不良影響的顧慮增加。雖然檢討了藉由曝光裝置、阻劑材料、程序條件的最適化等來抑制這些，然而並未得到夠好的結果。此外，LWR與LER有關連，藉由改善LWR也可改善LER。

【0004】 作為解決上述問題的方法，有文獻揭示了在顯像處理後的清洗步驟中，藉由使用包含特定離子性界面活性劑的水溶液處理阻劑圖案來抑制顯像處理造成的缺陷(殘留物的產生或圖案倒塌等的缺陷)，同時使阻劑圖案的凹凸溶解，以改善前述LWR、LER的方法(參考專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1] 日本特開2007-213013號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0006】 本發明目的為提供一種可改善EB或EUV微影中阻劑圖案的LWR之EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物、EB或EUV微影用阻劑下層膜、半導體加工用基板、半導體元件的製造方法及圖案形成方法。

[用於解決課題的手段]

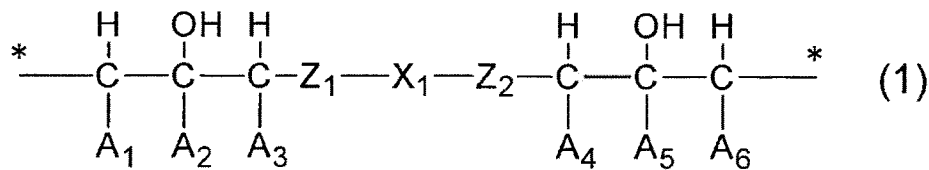
【0007】本發明人等為了解決上述課題而鑽研檢討，結果發現可解決上述課題，完成了具有以下的要旨的本發明。

亦即，本發明包含以下項目。

[1] 一種EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物，其含有：包含萘構造的聚合物及溶劑。

[2] 如[1]之EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物，其中前述聚合物包含由下述式(1)所表示的部分構造，

【化1】



(式(1)中，X₁表示具有萘構造的二價有機基，

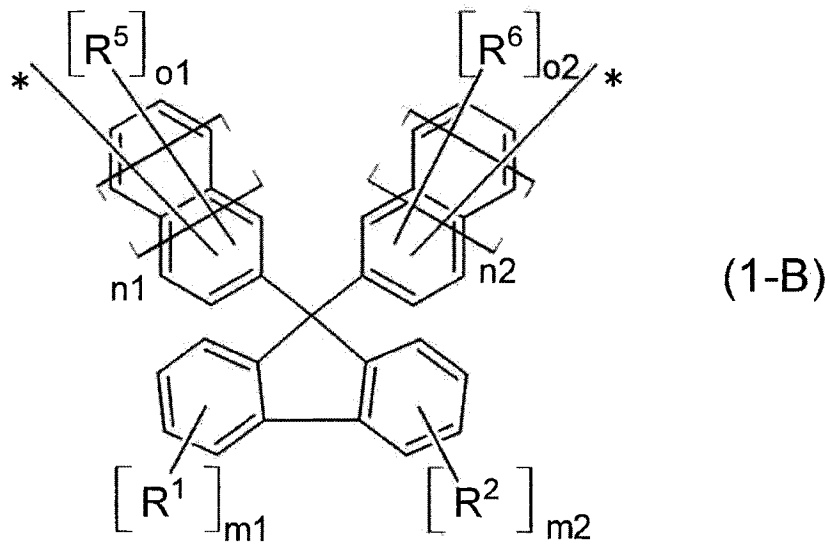
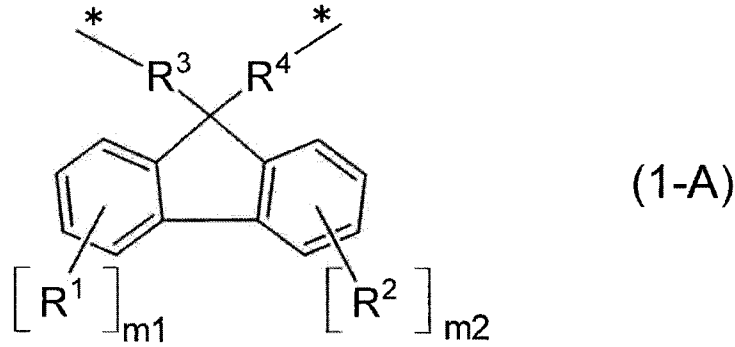
Z₁及Z₂各自獨立地表示單鍵、-O-、-C(=O)O-或-O-C_mH_{2m}-O-(m表示1~6之整數)，

A₁、A₂、A₃、A₄、A₅及A₆各自獨立地表示氫原子、甲基或乙基，

*表示鍵結鍵)。

[3] 如[2]之EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物，其中前述式(1)中的X₁表示由下述式(1-A)或(1-B)所表示的二價有機基，

【化2】



(式(1-A)及(1-B)中， R^1 、 R^2 、 R^5 及 R^6 各自獨立地表示
 經基、碳原子數1~6之醯基、碳原子數1~6之烷氧基、碳原
 子數1~6之烷氧羰基、碳原子數1~10之烷基、碳原子數
 6~20之芳基、碳原子數2~20之烯基或碳原子數2~10之炔
 基，上述醯基、烷氧基、烷氧羰基、烷基、芳基、烯基及
 炔基可具有一個或多個選自由胺基、硝基、氰基、經基、
 縮水甘油基及羧基所成的群組之基，

R^3 及 R^4 各自獨立地表示單鍵或碳原子數1~10之伸烷
 基，

m_1 及 m_2 各自獨立地表示0~4之整數，

n_1 及 n_2 各自獨立地表示0或1，

n_1 為0時， o_1 表示0~4之整數， n_1 為1時， o_1 表示0~6之整數，

n_2 為0時， o_2 表示0~4之整數， n_2 為1時， o_2 表示0~6之整數，

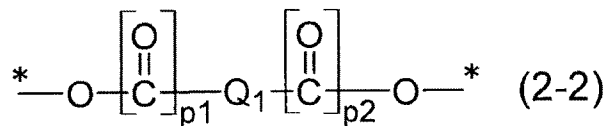
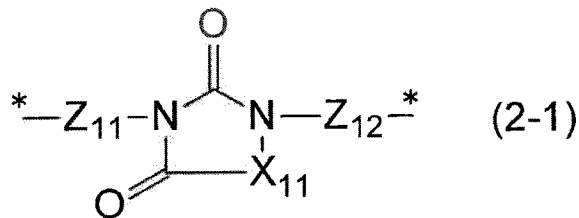
$R^1 \sim R^6$ 分別有多個時，多個 $R^1 \sim R^6$ 分別可相同或不同，

一個 R^5 與一個 R^6 可一起形成-O-鍵結，

*表示鍵結鍵)。

[4] 如[2]或[3]之EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物，其中前述聚合物進一步包含由下述式(2-1)所表示的部分構造及由下述式(2-2)所表示的部分構造的至少任一者，

【化3】



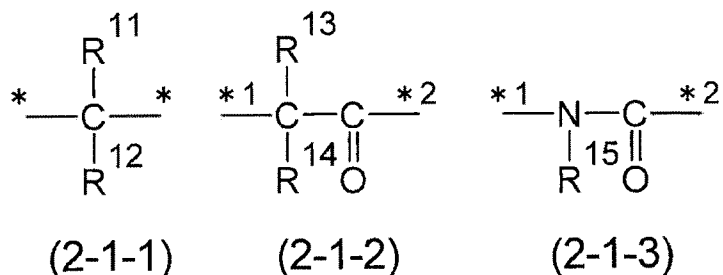
(式(2-1)中， X_{11} 表示由下述式(2-1-1)~(2-1-3)之任一者所表示之基，

Z_{11} 及 Z_{12} 各自獨立地表示單鍵或由下述式(2-1-4)所表示的二價基，

式(2-2)中， Q_1 表示單鍵或二價有機基， p_1 及 p_2 各自獨

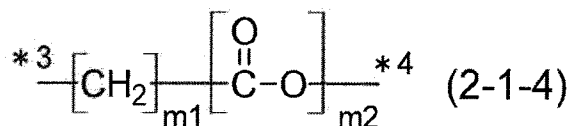
立地表示0或1，

【化4】



(式(2-1-1)~(2-1-3)中， $R^{11} \sim R^{15}$ 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，該苯基可經選自由碳原子數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之烷硫基所成的群組中的至少一種一價基取代， R^{11} 與 R^{12} 可互相結合形成碳原子數3~6之環， R^{13} 與 R^{14} 可互相結合形成碳原子數3~6之環，*表示鍵結鍵，*1表示鍵結於碳原子的鍵結鍵，*2表示鍵結於氮原子的鍵結鍵)

【化5】



(式(2-1-4)中， $m1$ 表示1~4之整數， $m2$ 表示0或1，*3表示鍵結於氮原子的鍵結鍵，*4表示鍵結鍵)。

[5] 如[1]至[4]中任一項之EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物，其中進一步含有交聯劑。

[6] 如[1]至[5]中任一項之EB或EUV微影用阻劑下層

膜形成用組成物，其中進一步含有硬化觸媒。

[7] 如[1]至[6]中任一項之EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物，其係使用於膜厚為10nm以下的EB或EUV微影用阻劑下層膜的 formed。

[8] 一種EB或EUV微影用阻劑下層膜，其係如[1]至[7]中任一項之EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物的硬化物。

[9] 一種半導體加工用基板，其具備：

半導體基板，及

如[8]之EB或EUV微影用阻劑下層膜。

[10] 一種半導體元件的製造方法，其包含：

在半導體基板上，使用如[1]至[7]中任一項之EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物形成阻劑下層膜的步驟；及

在前述阻劑下層膜上形成阻劑膜的步驟。

[11] 一種圖案形成方法，其包含：

在半導體基板上，使用如[1]至[7]中任一項之EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物形成阻劑下層膜的步驟；

在前述阻劑下層膜上形成阻劑膜的步驟；

對前述阻劑膜照射EB或EUV，接下來讓前述阻劑膜顯像，得到阻劑圖案的步驟；及

將前述阻劑圖案使用為光罩，蝕刻前述阻劑下層膜的步驟。

[發明之效果]

【0008】依據本發明，可提供一種可改善EB或EUV微影中阻劑圖案的LWR之EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物、EB或EUV微影用阻劑下層膜、半導體加工用基板、半導體元件的製造方法及圖案形成方法。

【實施方式】

【0009】本發明人等針對以清洗步驟以外的方法能夠改善LWR的方法作檢討。結果發現，由含有包含萆構造的聚合物的阻劑下層膜形成用組成物形成的阻劑下層膜，對於改善EB或EUV微影中阻劑圖案的LWR是有效的。

【0010】

(EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物)

本發明之EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物(以下會有簡稱為「阻劑下層膜形成用組成物」的情形)，含有：包含萆構造的聚合物及溶劑。

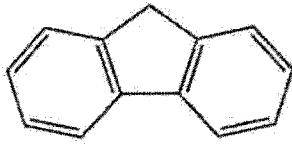
【0011】

<包含萆構造的聚合物>

包含萆構造的聚合物只要包含萆構造，則不受特別限制。

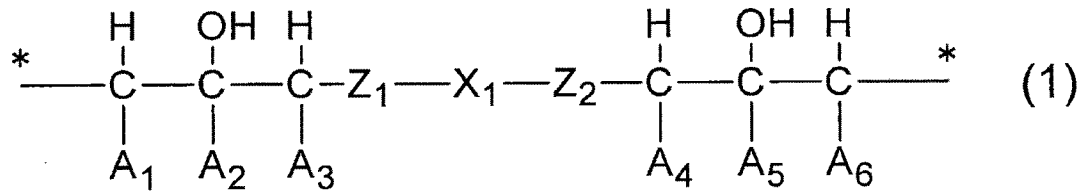
萆構造意指以下的構造。

【化6】



【0012】包含茚構造之聚合物，從宜於得到本發明之效果之觀點看來，以包含由下述式(1)所表示的部分構造為佳。

【化7】



(式(1)中， X_1 表示具有茚構造之二價有機基，

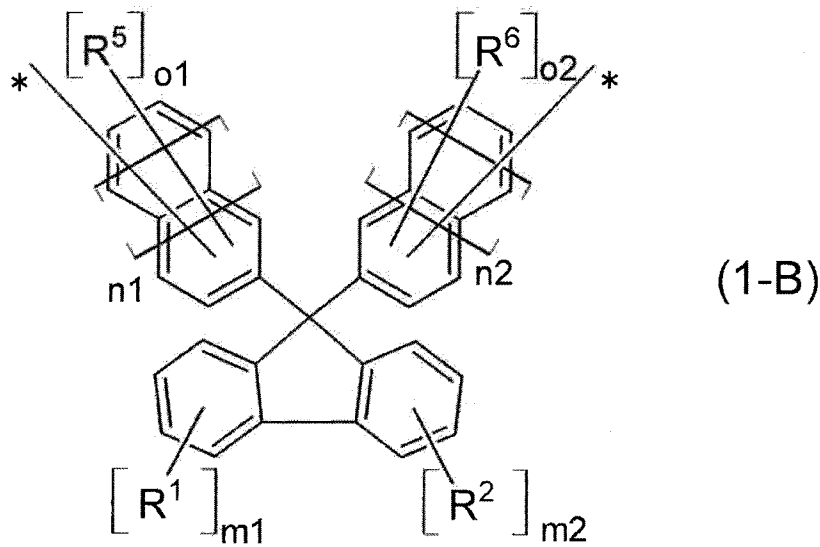
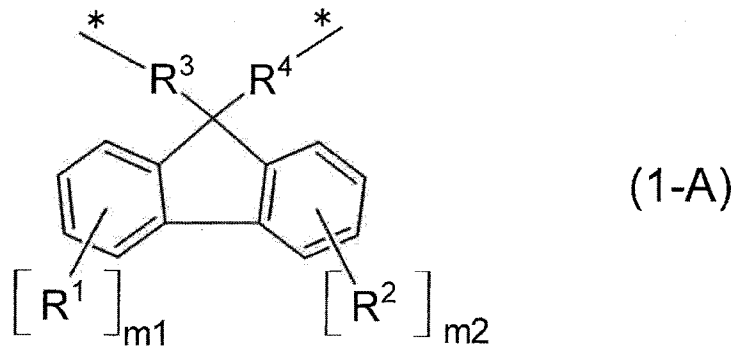
Z_1 及 Z_2 各自獨立地表示單鍵、 $-O-$ 、 $-C(=O)O-$ 或 $-O-C_mH_{2m}-O-$ (m 表示1~6之整數)，

A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 及 A_6 各自獨立地表示氫原子、甲基或乙基，

*表示鍵結鍵)

【0013】式(1)中的 X_1 ，從宜於得到本發明之效果之觀點看來，以表示由下述式(1-A)或(1-B)所表示的二價有機基為佳。

【化 8】



(式(1-A)及(1-B)中， R^1 、 R^2 、 R^5 及 R^6 各自獨立地表示
 經基、碳原子數1~6之醯基、碳原子數1~6之烷氧基、碳原
 子數1~6之烷氧羰基、碳原子數1~10之烷基、碳原子數
 6~20之芳基、碳原子數2~20之烯基或碳原子數2~10之炔
 基，上述醯基、烷氧基、烷氧羰基、烷基、芳基、烯基及
 炔基可具有一個或多個選自由胺基、硝基、氰基、經基、
 縮水甘油基及羧基所成的群組之基，

R^3 及 R^4 各自獨立地表示單鍵或碳原子數1~10之伸烷
 基，

m_1 及 m_2 各自獨立地表示0~4之整數，

n_1 及 n_2 各自獨立地表示0或1，

n_1 為 0 時， o_1 表示 0~4 之整數， n_1 為 1 時， o_1 表示 0~6 之整數，

n_2 為 0 時， o_2 表示 0~4 之整數， n_2 為 1 時， o_2 表示 0~6 之整數，

$R^1 \sim R^6$ 分別有多個時，多個 $R^1 \sim R^6$ 分別可相同或不同，

一個 R^5 與一個 R^6 可一起形成 -O- 鍵結，

* 表示鍵結鍵)。

【0014】 R^1 、 R^2 、 R^5 及 R^6 各自獨立地表示羥基、碳原子數 1~6 之醯基、碳原子數 1~6 之烷氧基、碳原子數 1~6 之烷氧羰基、碳原子數 1~10 之烷基、碳原子數 6~20 之芳基、碳原子數 2~20 之烯基或碳原子數 2~10 之炔基。但是，醯基、烷氧基、烷氧羰基、烷基、芳基、烯基及炔基中，可具有一個或多個選自由胺基、硝基、氰基、羥基、縮水甘油基及羧基所成的群組之基。

碳原子數 1~6 之醯基，可列舉例如甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基、異丁醯基、戊醯基、異戊醯基等。

碳原子數 1~6 之烷氧基，可列舉例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、異丁氧基、第三丁氧基、第二丁氧基、正戊氧基、新戊氧基、正己氧基、異己氧基、3-甲基戊氧基等。

碳原子數 1~6 之烷氧羰基，可列舉例如甲氧羰基、乙氧羰基、正丙氧羰基、異丙氧羰基、正丁氧羰基、異丁氧羰基、第二丁氧羰基、第三丁氧羰基、正戊氧羰基、正己氧羰基等。

碳原子數 1~10 之烷基，可列舉例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基等的直鏈烷基；異丙基、第二丁基、第三丁基、異戊基、新戊基、1-甲基戊基、異己基、1-丙基丁基、2-乙基己基、異壬基等的支鏈狀烷基；環丙基、環丁基、環戊基、環己基、對第三丁基環己基、金剛烷基等的環狀烷基等。

碳原子數 6~20 之芳基，可列舉例如苯基、萘基、聯苯、蔥基、菲基、芘基等。

碳原子數 2~20 之烯基，可列舉例如乙烯基、丙烯基、丁烯基等。

碳原子數 2~10 之炔基，可列舉例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、壬炔基、癸炔基、丁二炔基、戊二炔基、己二炔基、庚二炔基、辛二炔基、壬二炔基、癸二炔基等。

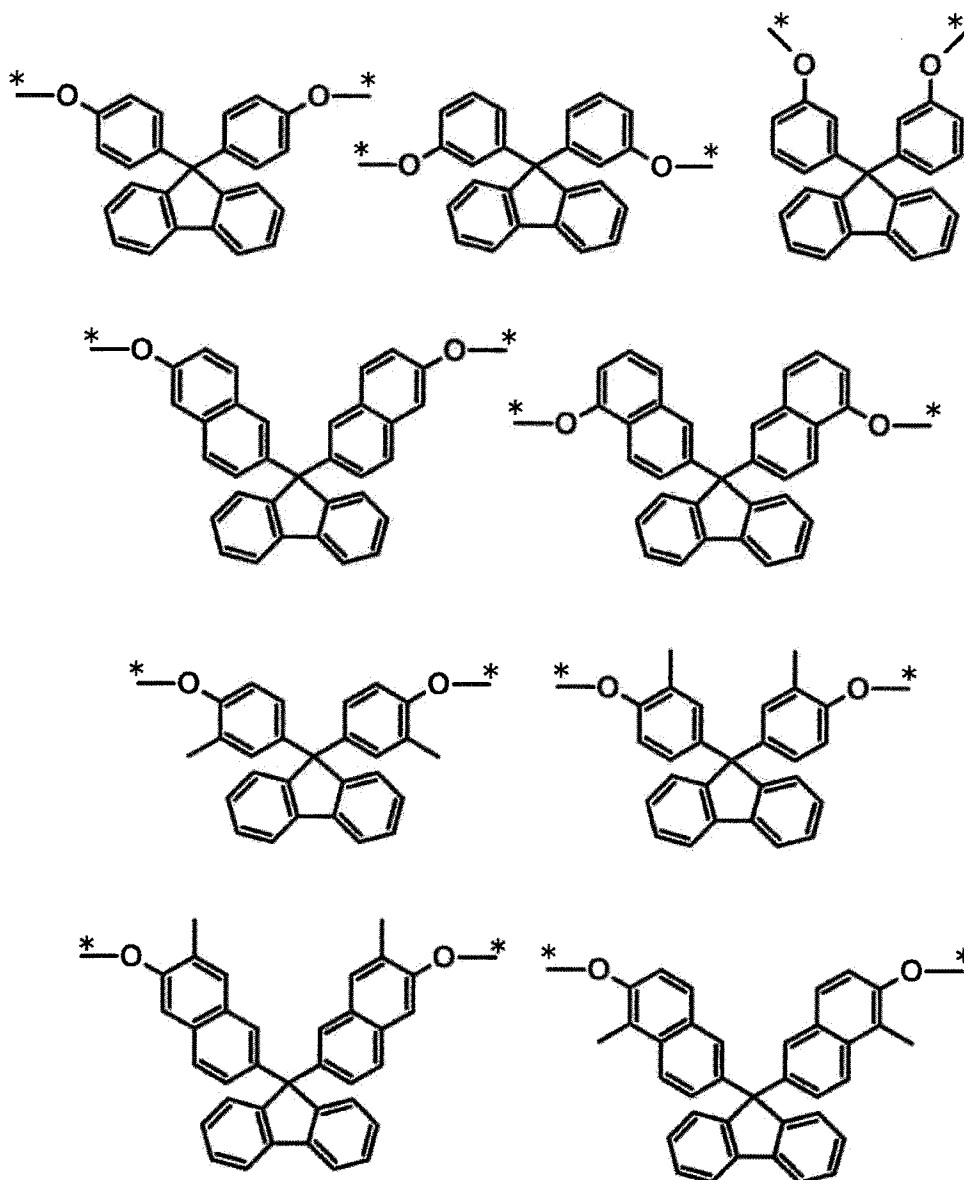
【0015】 R^3 及 R^4 各自獨立地表示單鍵或碳原子數 1~10 之伸烷基。

碳原子數 1~10 之伸烷基，可列舉例如亞甲基、伸乙基、1,3-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、1,10-伸癸基等。

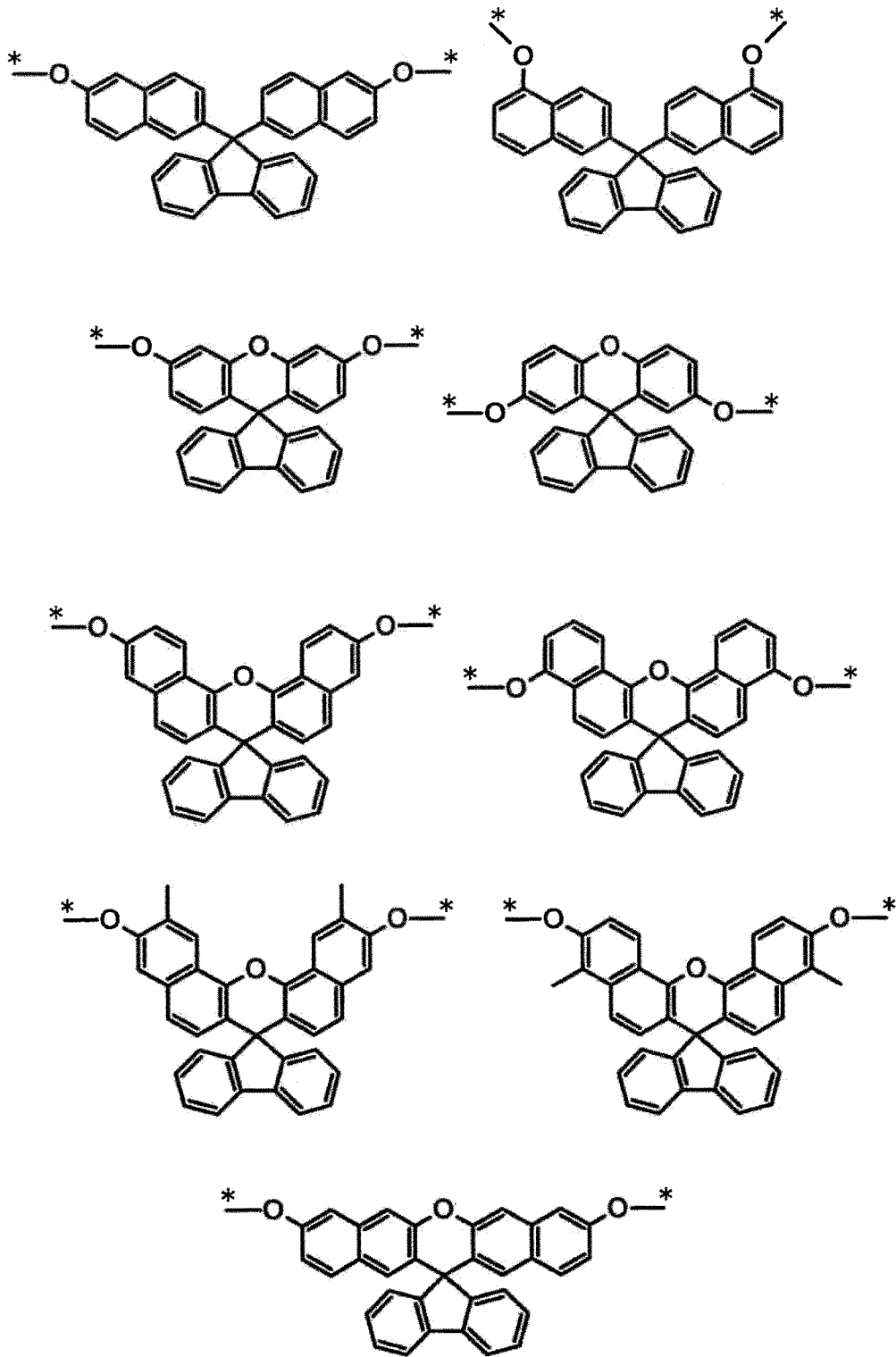
【0016】 Z_1 及 Z_2 當中的 $-O-C_mH_{2m}-O-$ 中的 $-C_mH_{2m}-$ 基可為直鏈或支鏈。

【0017】 式(1)中的「 $*-Z_1-X_1-Z_2-*$ 」，可列舉以下的構造。

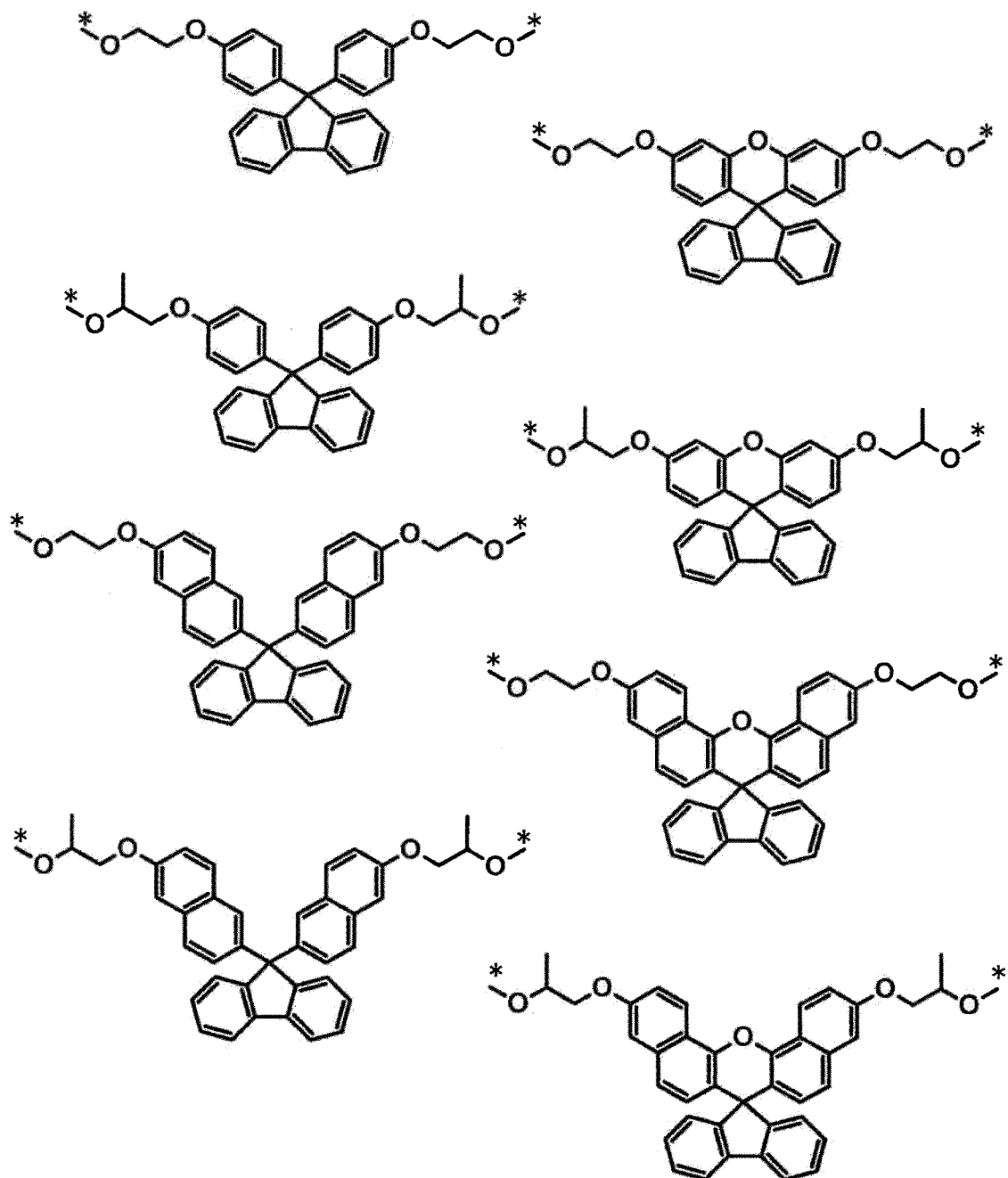
【化9】



【化10】



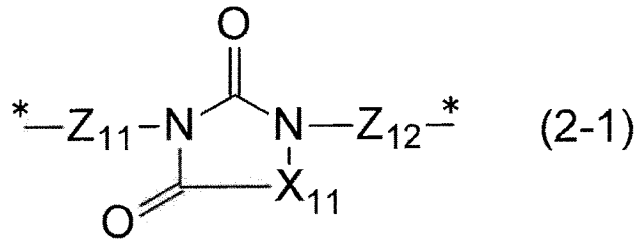
【化 1 1】



上述構造中，*表示鍵結鍵。

【0018】包含蒽構造的聚合物亦可進一步包含由下述式(2-1)所表示的部分構造及由下述式(2-2)所表示的部分構造的至少任一者。

【化 1 2】



(式(2-1)中， X_{11} 表示由下述式(2-1-1)~(2-1-3)之任一者所表示之基，

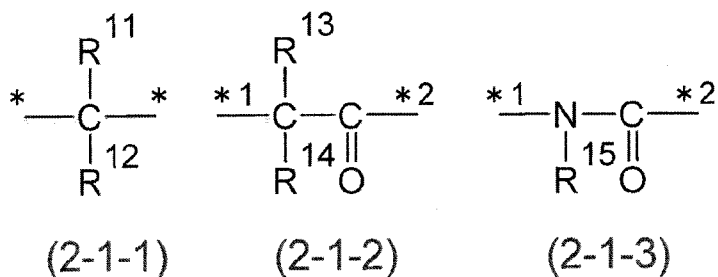
Z_{11} 及 Z_{12} 各自獨立地表示單鍵或由下述式(2-1-4)所表示的二價基，

式(2-2)中， Q_1 表示單鍵或二價有機基， $p1$ 及 $p2$ 各自獨立地表示0或1，

* 表示鍵結鍵)

【0019】

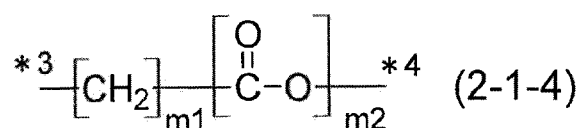
【化 1 3】



(式(2-1-1)~(2-1-3)中， R^{11} ~ R^{15} 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

苯基可經選自由碳原子數 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 之烷硫基所成的群組中的至少一種一價基取代， R^{11} 與 R^{12} 可互相結合形成碳原子數 3~6 之環， R^{13} 與 R^{14} 可互相結合形成碳原子數 3~6 之環，* 表示鍵結鍵，* 1 表示鍵結於碳原子的鍵結鍵，* 2 表示鍵結於氮原子的鍵結鍵)

【化 1 4】



(式 (2-1-4) 中， $m1$ 表示 1~4 之整數， $m2$ 表示 0 或 1，* 3 表示鍵結於氮原子的鍵結鍵，* 4 表示鍵結鍵)

【0020】碳原子數 1~10 之烷基的具體例子，可列舉例如式 (1-A) 及 (1-B) 中， R^1 、 R^2 、 R^5 及 R^6 的說明所列舉的烷基。

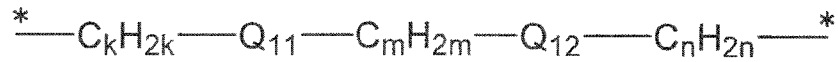
碳原子數 2~10 之烯基，可列舉例如式 (1-A) 及 (1-B) 中， R^1 、 R^2 、 R^5 及 R^6 的說明所列舉的烯基。

碳原子數 2~10 之炔基，可列舉例如式 (1-A) 及 (1-B) 中， R^1 、 R^2 、 R^5 及 R^6 的說明所列舉的炔基。

【0021】 Q_1 只要是二價有機基，則沒有受到特別限制，可列舉例如碳原子數 1~20 之二價有機基。碳原子數 1~10 之二價有機基，可列舉例如可被氧原子或硫原子中斷之碳原子數 1~10 之伸烷基。

可被氧原子或硫原子中斷之碳原子數 1~10 之伸烷基，可列舉例如由下述 (Q1-1) 所表示的伸烷基。

【化 1 5】



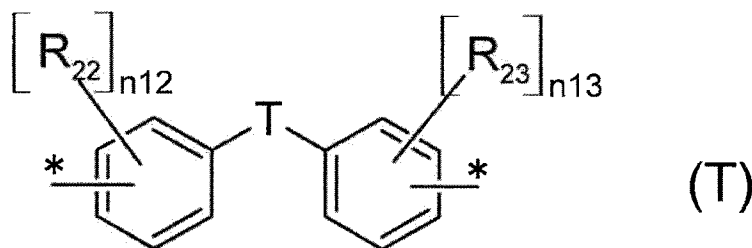
(Q1-1)

(式(Q1-1)中， Q_{11} 及 Q_{12} 各自獨立地表示單鍵、氧原子或硫原子， k 、 m 及 n 各自獨立地表示0~10之整數，且 $k+m+n$ 表示1~10之整數，但是， k 為0時， Q_{11} 表示單鍵， n 為0時， Q_{12} 表示單鍵)

【0022】 k 、 m 及 n 分別為1以上時， $-\text{C}_k \text{H}_{2k}-$ 、 $-\text{C}_m \text{H}_{2m}-$ 及 $-\text{C}_n \text{H}_{2n}-$ 表示伸烷基。伸烷基可為直鏈或支鏈。

【0023】 Q_i 可為由下述式(T)所表示之基。

【化 1 6】



(式(T)中， T 表示單鍵、氧原子、硫原子、羰基或可經取代之碳原子數1~10之伸烷基，

R_{22} 及 R_{23} 各自獨立地表示可經取代之碳原子數1~10之烷基，

n_{12} 及 n_{13} 各自獨立地表示0~4之整數，

R_{22} 為兩個以上時，兩個以上的 R_{22} 可相同或不同，

R_{23} 為兩個以上時，兩個以上的 R_{23} 可相同或不同，

* 表示鍵結鍵)

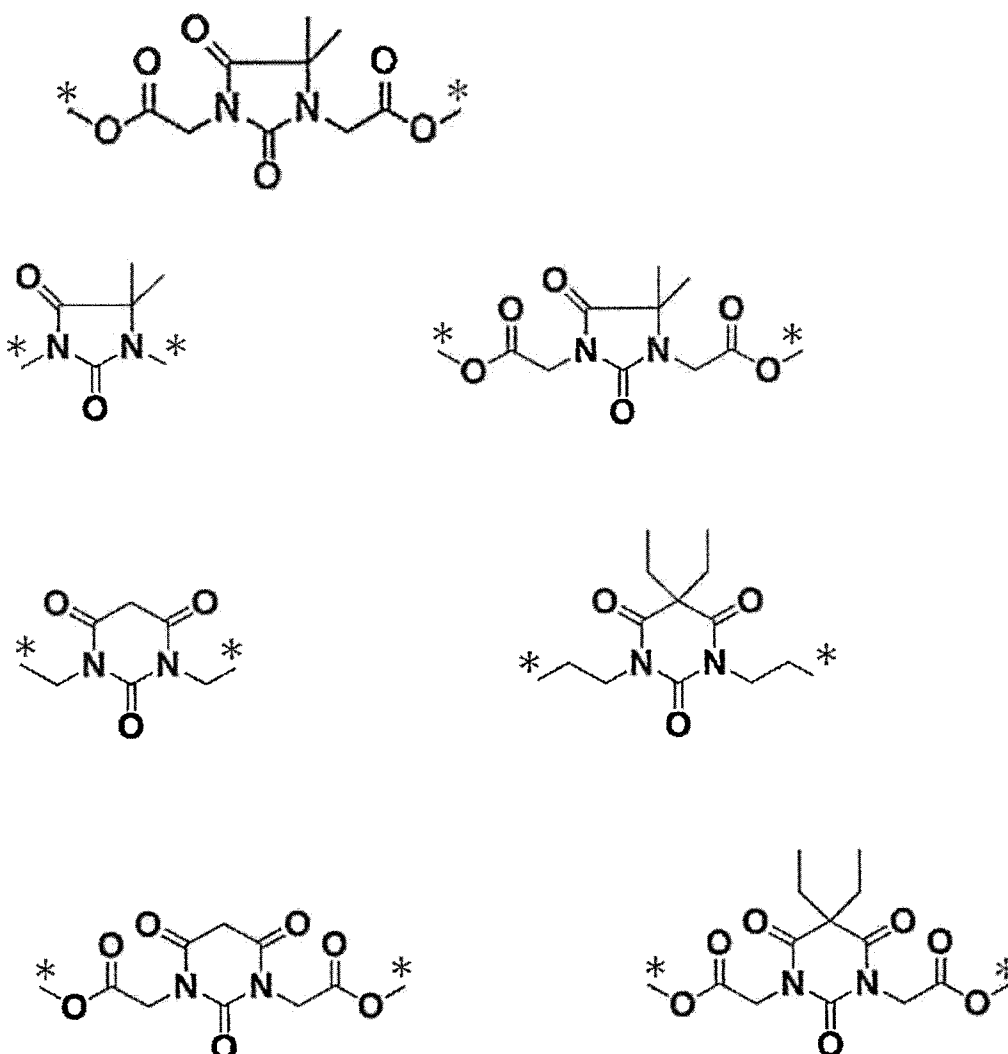
【0024】式(T)的 T 當中的可經取代之碳原子數1~10之

伸烷基之取代基，可列舉例如氟原子。碳原子數 1~10 之伸烷基中的取代基可為一個或兩個以上。

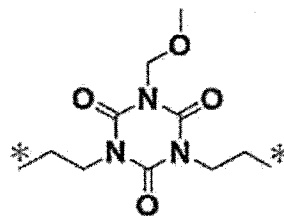
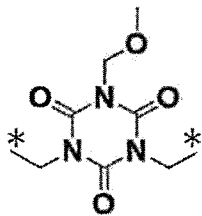
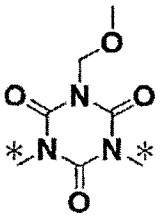
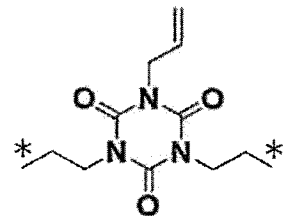
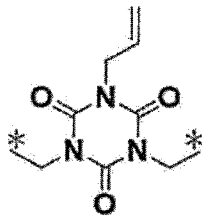
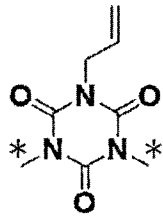
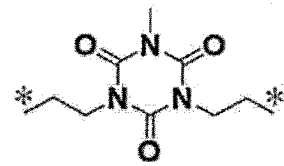
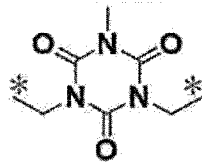
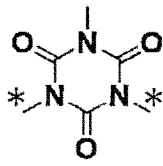
式(T)的 R_{22} 及 R_{23} 當中的可經取代之碳原子數 1~10 之烷基之取代基，可列舉例如氟原子。碳原子數 1~10 之烷基中的取代基可為一個或兩個以上。

【0025】式(2-1)，可列舉例如以下的構造。

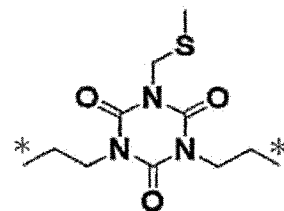
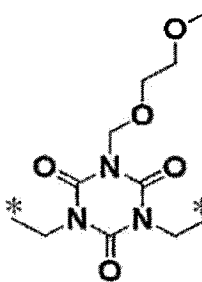
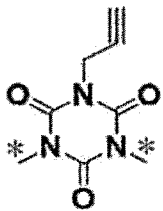
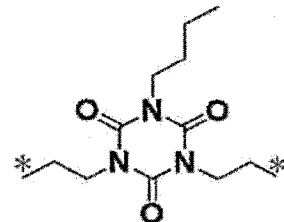
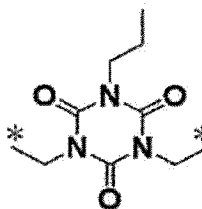
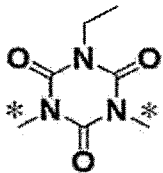
【化 17】



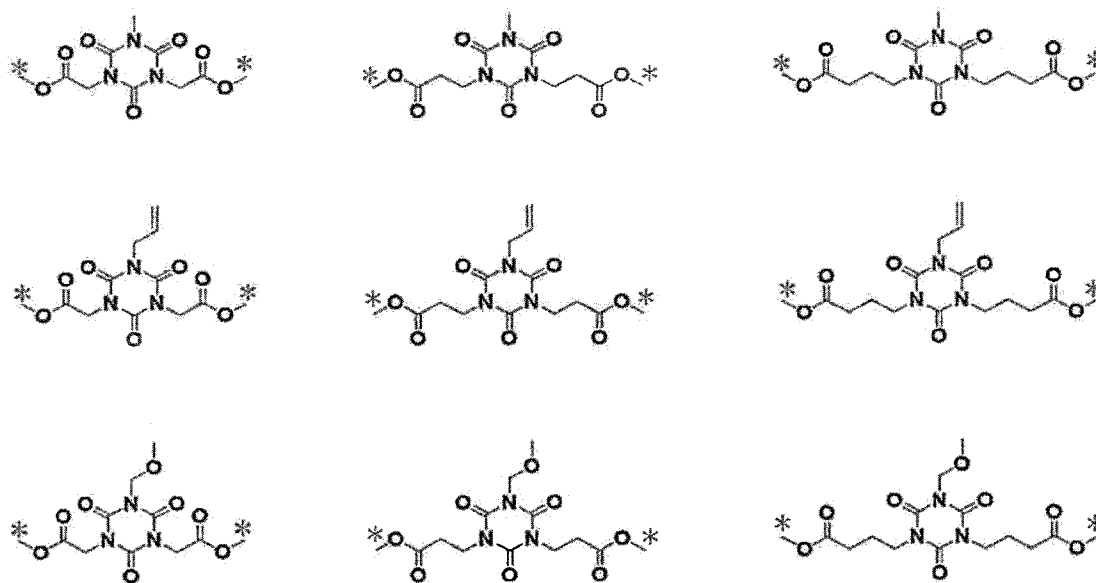
【化 1 8】



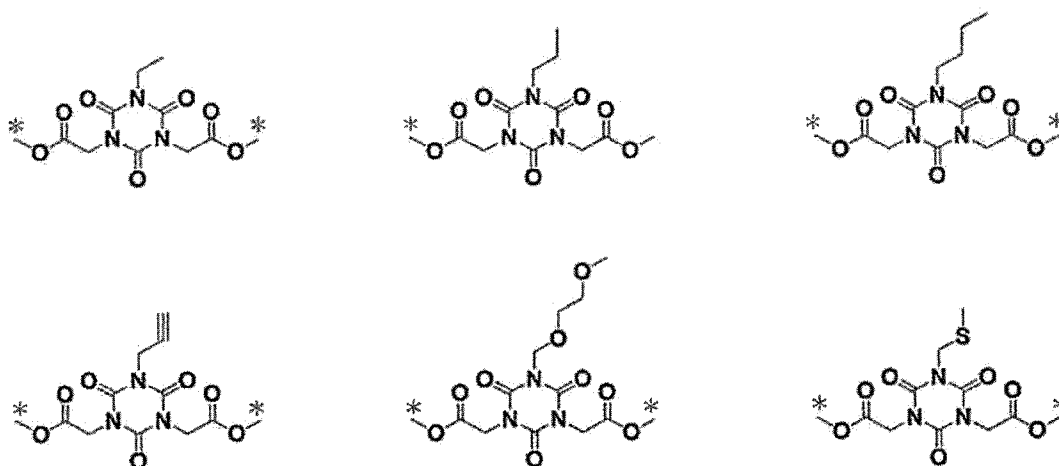
【化 1 9】



【化 2 0】



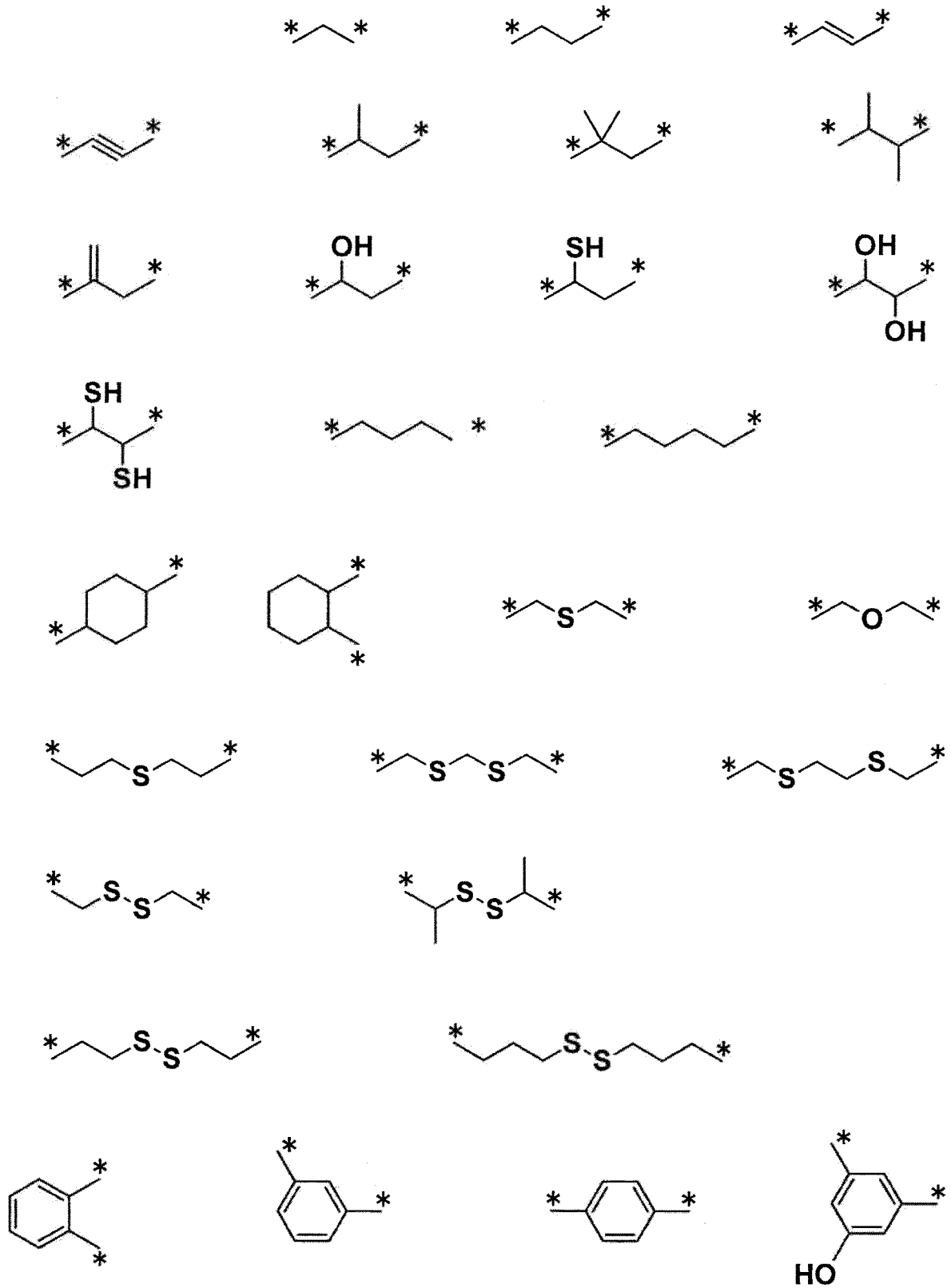
【化 2 1】



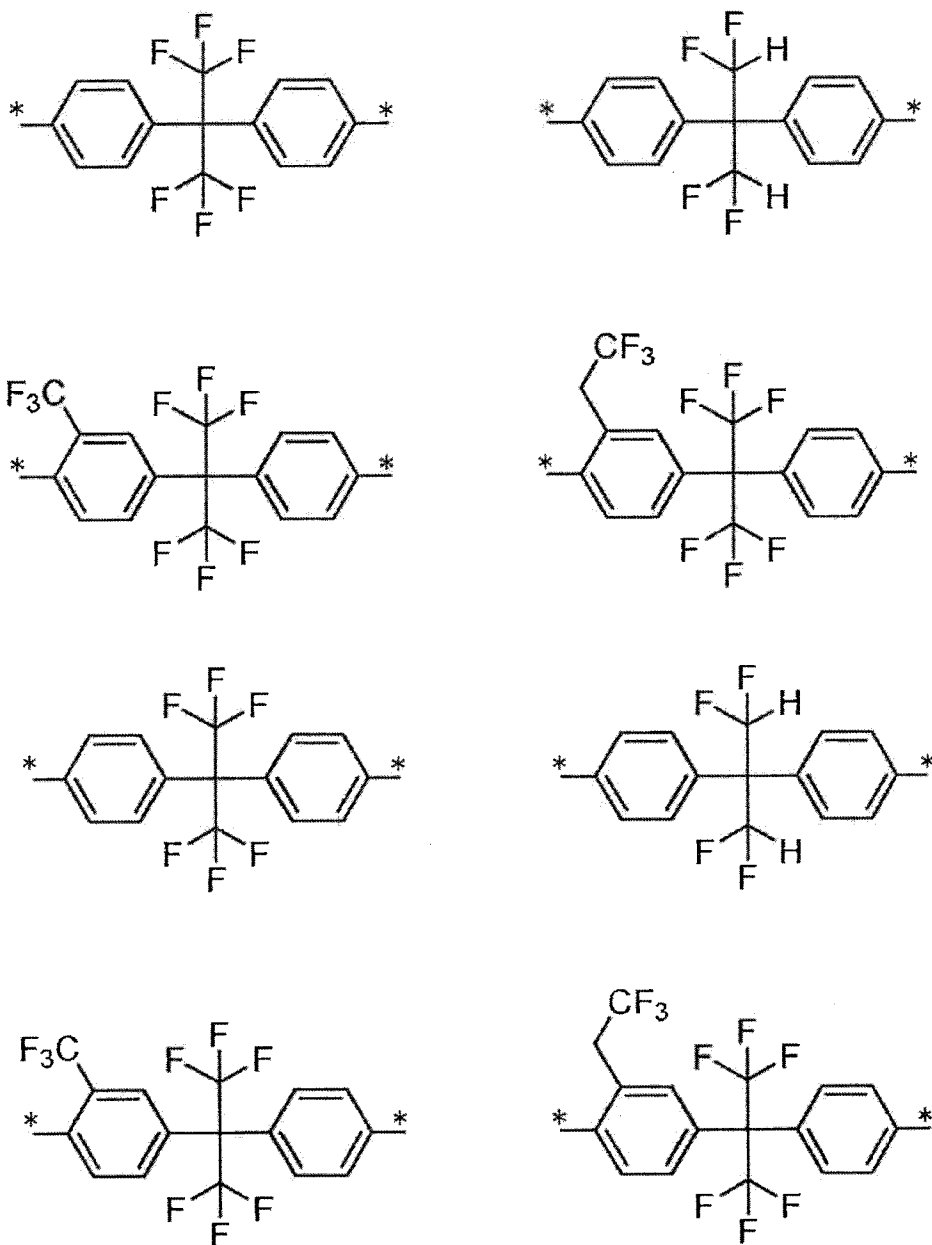
上述構造中，* 表示鍵結鍵。

【0026】式(2-2)中的 Q_1 ，可列舉例如以下的構造。

【化 2 2】



【 0027】



上述構造中，*表示鍵結鍵。

【0028】包含萸構造的聚合物，進一步在末端可具有碳-碳鍵結可被雜原子中斷的脂肪族環。該脂肪族環可經取代基取代。

包含萸構造的聚合物，例如為線狀聚合物。在線狀且包含萸構造的聚合物之中，以兩末端具有該脂肪族環為佳。

可經取代基取代且碳-碳鍵結可被雜原子中斷的脂肪族環上的取代基，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之烷氧羰基等。

脂肪族環的員環數，可列舉例如3員環~10員環。

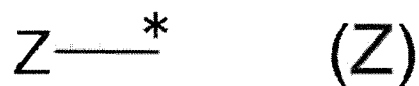
脂肪族環可為單環或多環。

脂肪族環可為飽和脂肪族環或不飽和脂肪族環。

可經取代基取代且碳-碳鍵結可被雜原子中斷的脂肪族環的總碳原子數，可列舉例如6~15。

【0029】若將包含萸構造的聚合物所具有的碳-碳鍵結可被雜原子中斷的脂肪族環以一價有機基來表示，則例如由下述式(Z)表示。

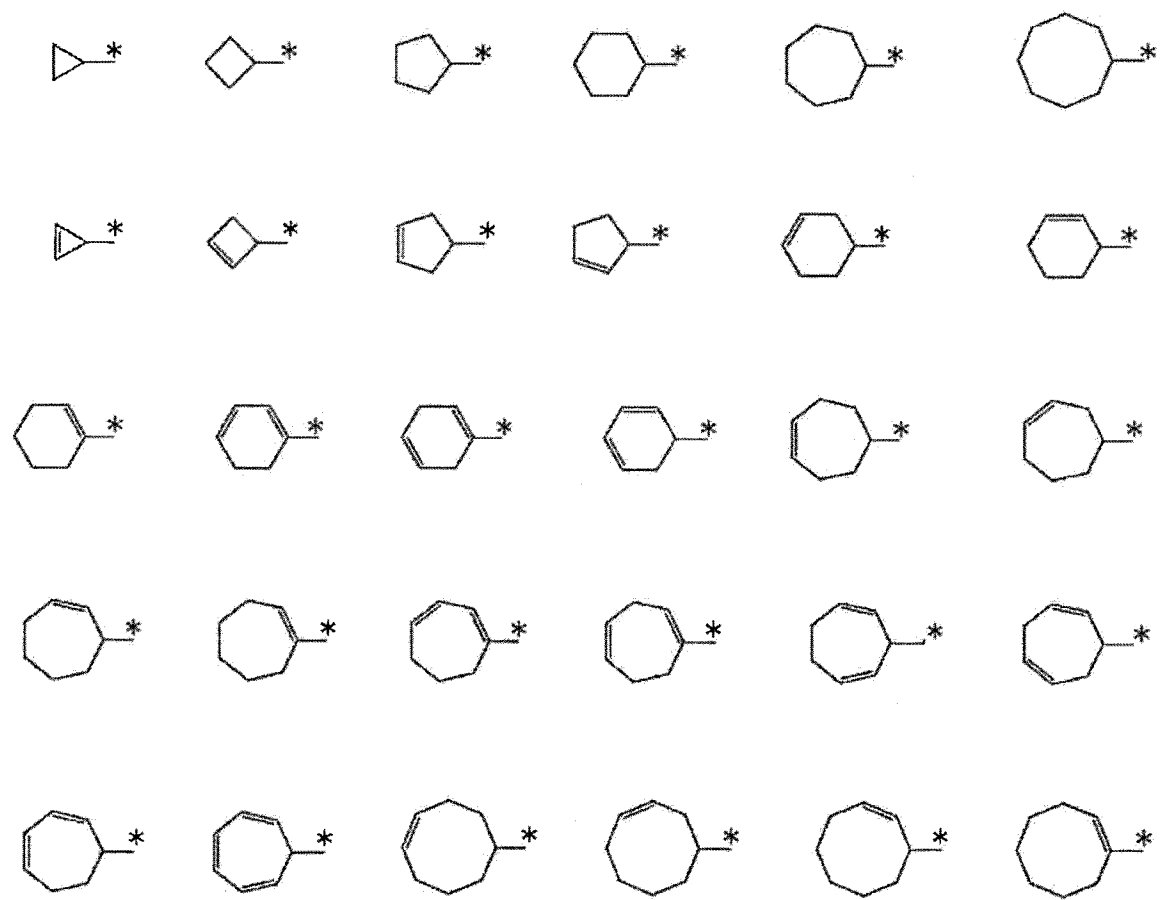
【化23】



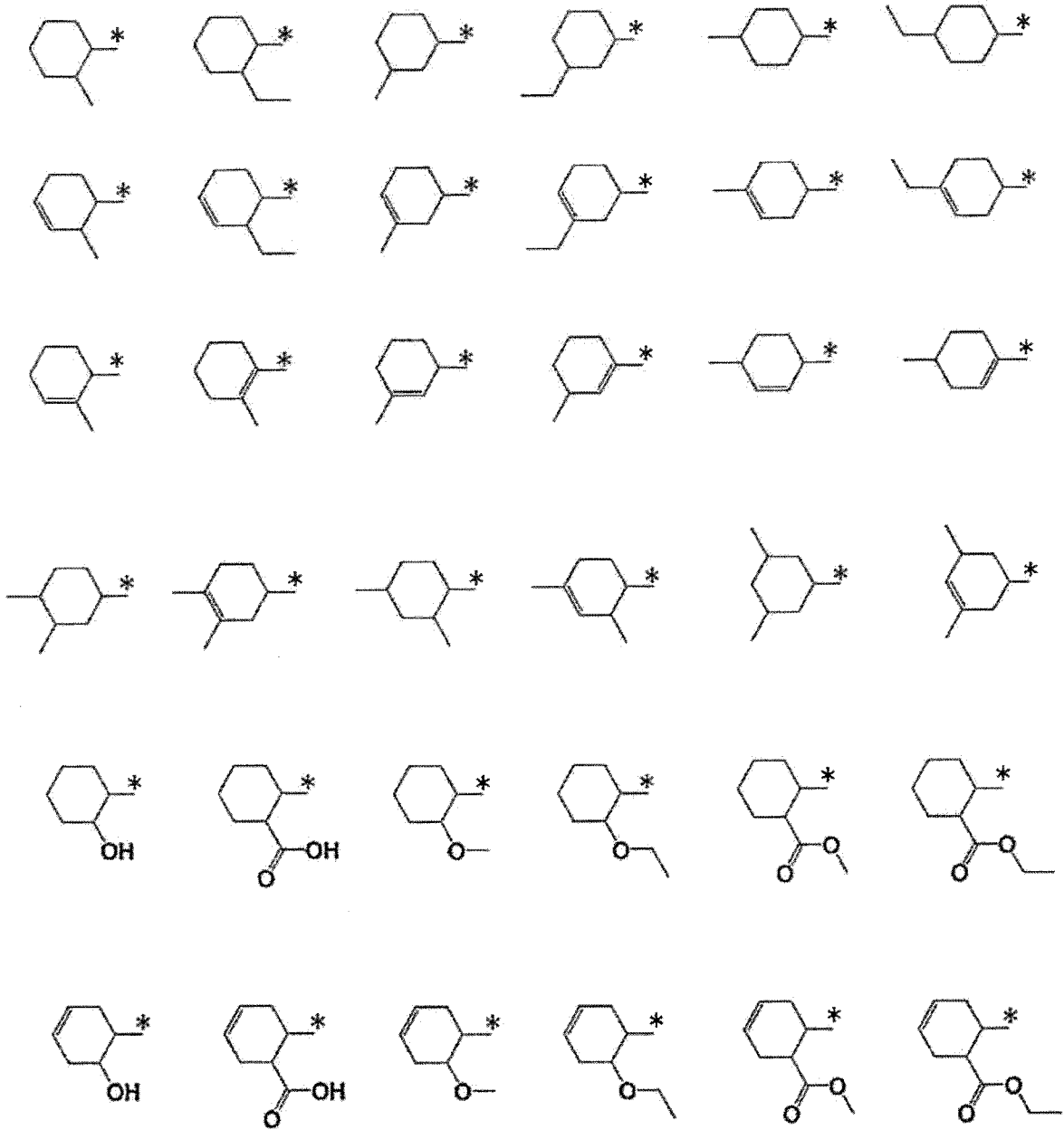
(式(Z)中，Z表示由可經取代基取代且碳-碳鍵結可被雜原子中斷的脂肪族環的前述脂肪族環除去一個氫原子後的一價有機基，*表示鍵結鍵)

【0030】式(Z)中的Z，可列舉例如以下的構造。

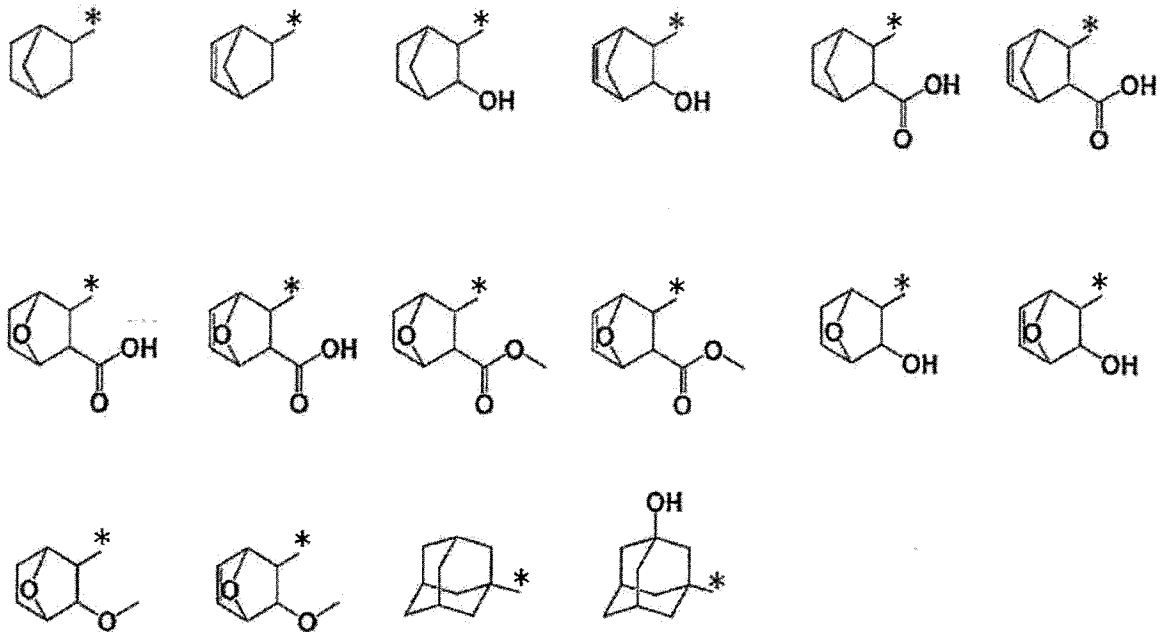
【化 2 4】



【化 2 5】



【化 2 6】



構造中，* 表示鍵結鍵。

【0031】包含萸構造的聚合物的分子量沒有受到特別限制，由凝膠滲透層析(以下會有簡稱為 GPC 的情形)測得的重量平均分子量，以 1,500~100,000 為佳，2,000~50,000 為較佳。

【0032】

<<包含萸構造的聚合物的製造方法>>

包含萸構造的聚合物，例如可使用包含萸構造的單體來製造。

包含萸構造的聚合物的製造方法沒有受到特別限制，可列舉例如下述 (i)~(vi) 的方法。

(i)：使由下述式 (A1-1) 所表示的二羥基化合物與具有兩個環氧基的二環氧化合物反應的方法

(ii)：使由下述式 (A1-1) 所表示的二羥基化合物、具有

兩個環氧基的二環氧化合物、與具有一個羧基的單羧基化合物反應的方法。

(iii)：使由下述式(A1-2)所表示的二環氧化合物與具有兩個羧基的二羧基化合物反應的方法

(iv)：使由下述式(A1-2)所表示的二環氧化合物與具有兩個羧基的二羧基化合物與具有一個羧基的單羧基化合物反應的方法。

(v)：使由下述式(A1-2)所表示的二環氧化合物與具有可與環氧基反應的兩個羥基的二羥基化合物反應的方法

(vi)：使由下述式(A1-2)所表示的二環氧化合物與具有可與環氧基反應的兩個羥基的二羥基化合物與具有一個羧基的單羧基化合物反應的方法。

此外，在(i)及(ii)之中，還可併用由式(A1-1)所表示的二羥基化合物以外的具有兩個羥基的二羥基化合物。

另外，在(i)及(ii)之中，還可併用具有兩個羧基的二羧基化合物。

在(iii)及(iv)之中，還可併用由式(A1-2)所表示的二環氧化合物以外的具有兩個環氧基的二環氧化合物。

另外，在(iii)及(iv)之中，還可併用具有兩個羥基的二羥基化合物。

在(v)及(vi)之中，還可併用由式(A1-2)所表示的二環氧化合物以外的具有兩個環氧基的二環氧化合物。

另外，在(v)及(vi)之中，還可併用具有兩個羧基的二羧基化合物。

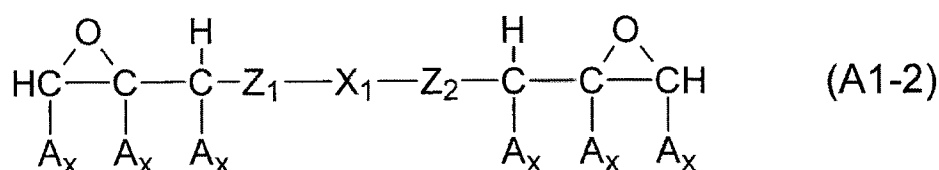
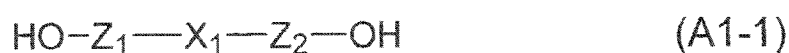
藉由使用單羧基化合物，可將由單羧基化合物除去羧基後的殘基導入聚合物的末端。

在製造聚合物時，反應的羥基以酚性羥基為佳。酚性羥基意指直接鍵結於芳香族烴環的羥基。芳香族烴環，可列舉例如苯環、萘環、蒽環等。

【0033】聚合反應時，為了促進反應，亦可使用觸媒。觸媒為例如四丁基溴化鎘、乙基三苯基溴化鎘般的四級鎘鹽、苄基三乙基氯化銨般的四級銨鹽。觸媒的使用量，可由相對於反應所使用的聚合物原料的總質量0.1~10質量%的範圍選擇適量來可使用。聚合反應的溫度及時間，例如可由80~160℃、2~50小時的範圍選擇最適合的條件。

【0034】

【化27】



(式(A1-1)中， X_1 、 Z_1 及 Z_2 分別與式(1)中的 X_1 、 Z_1 及 Z_2 同義，

式(A1-2)中， X_1 、 Z_1 及 Z_2 分別與式(1)中的 X_1 、 Z_1 及 Z_2 同義， A_x 各自獨立地表示氫原子、甲基或乙基)

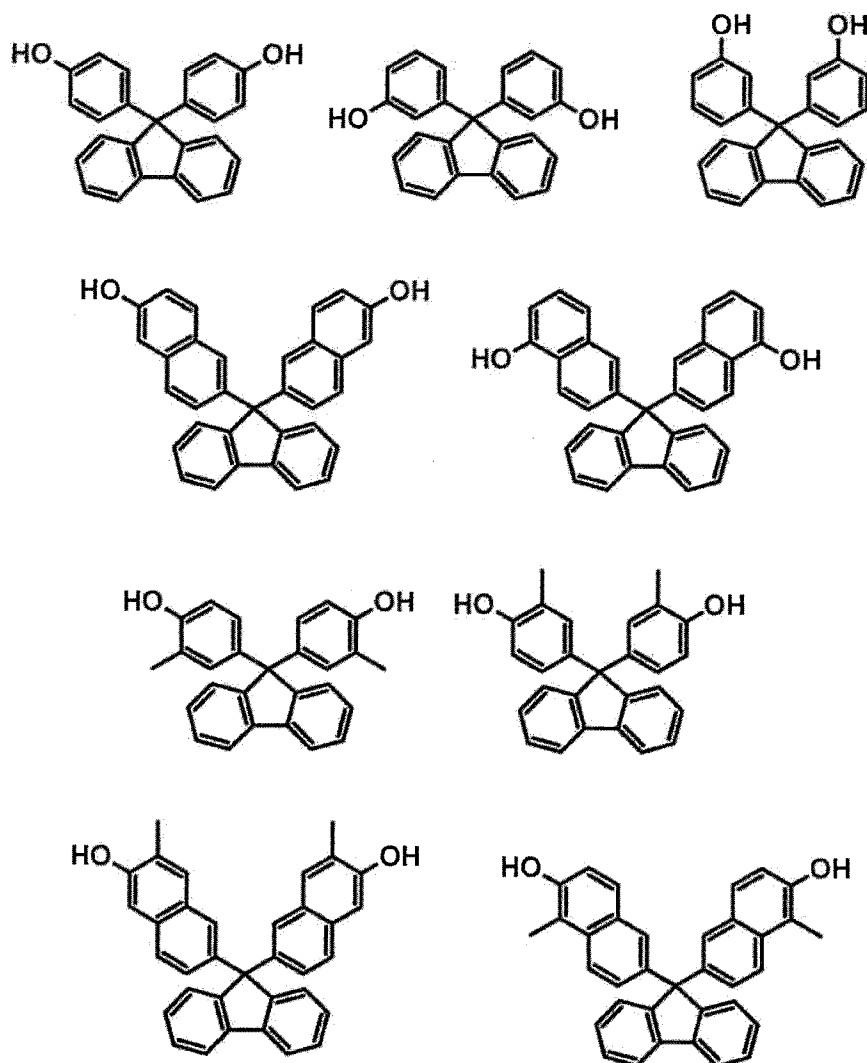
式(A1-1)之中， X_1 以表示由式(1-A)或(1-B)所表示的

二價有機基為佳。

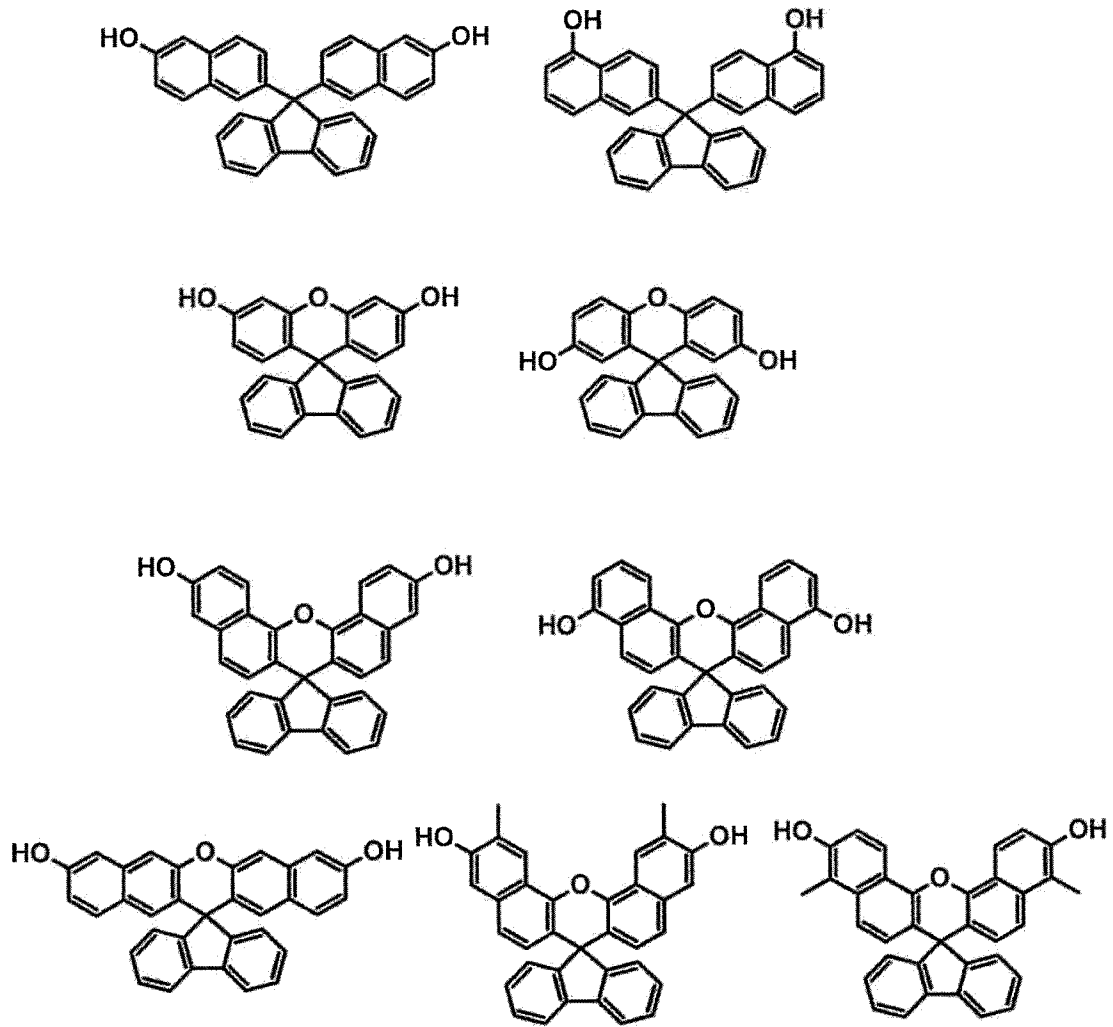
式(A1-1)之中， Z_1 及 Z_2 以單鍵為佳。

【0035】由式(A1-1)所表示的化合物，可列舉例如以下的化合物。

【化28】

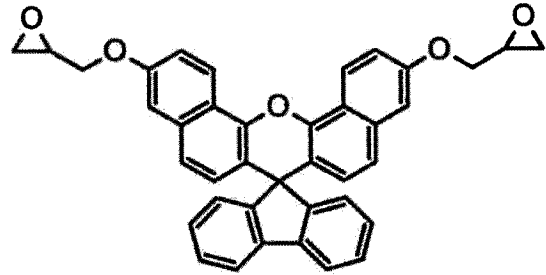
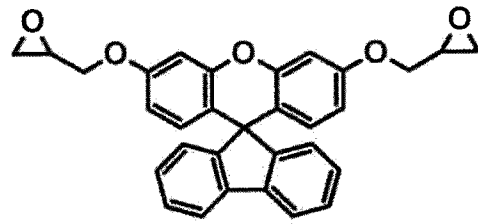
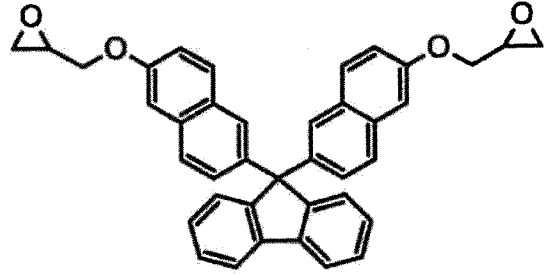
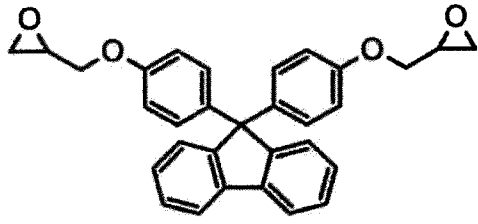


【化 2 9】

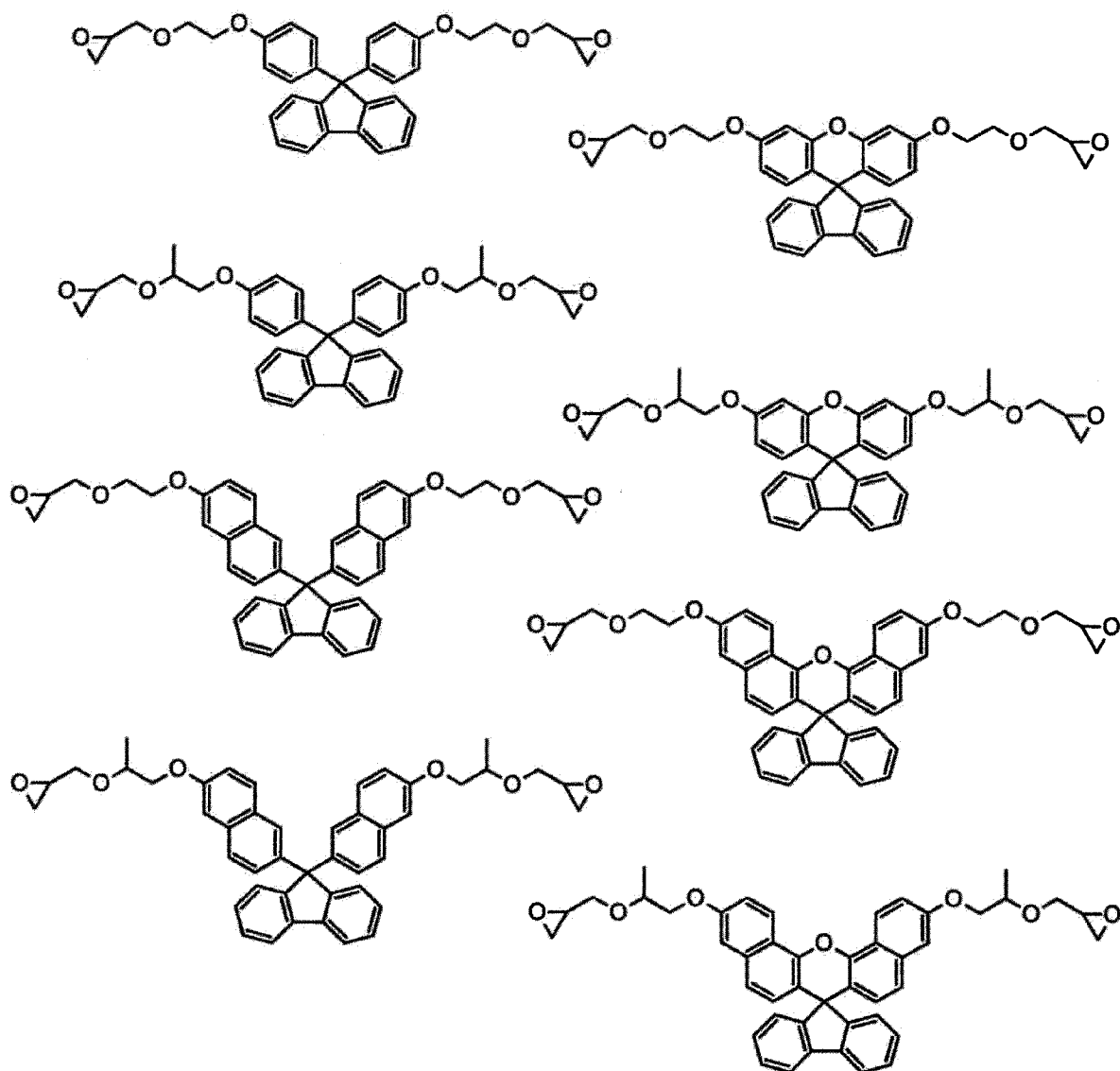


【0036】由式(A1-2)所表示的化合物，可列舉例如以下的化合物。

【化 3 0】

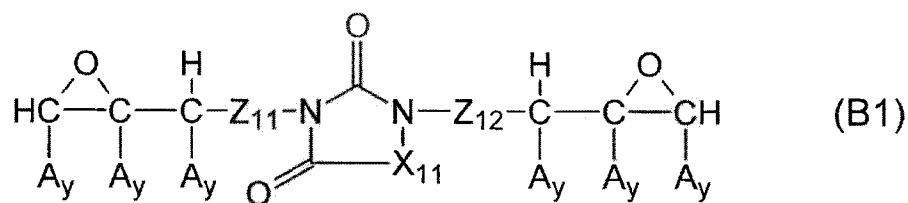


【化 3 1】



【0037】二環氧化合物，可列舉例如由下述式(B1)所表示的化合物。

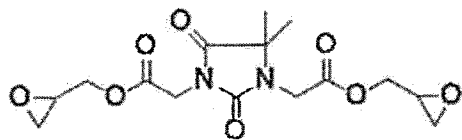
【化 3 2】



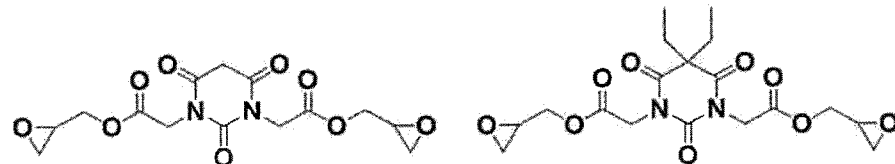
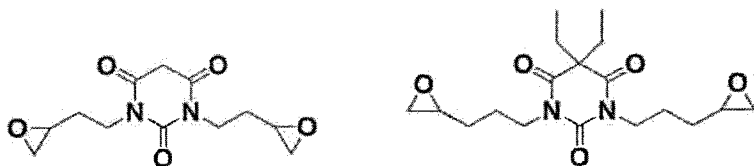
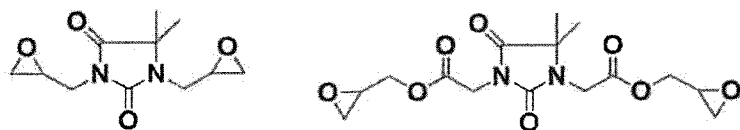
(式(B1)中， X_{11} 、 Z_{11} 及 Z_{12} 分別與式(2-1)中的 X_{11} 、 Z_{11} 及 Z_{12} 同義， A_y 各自獨立地表示氫原子、甲基或乙基)

【0038】由式(B1)所表示的化合物，可列舉例如以下的化合物。

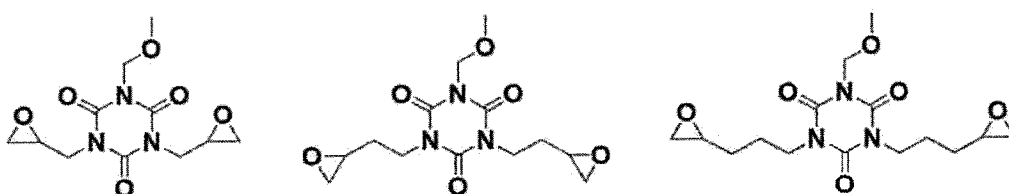
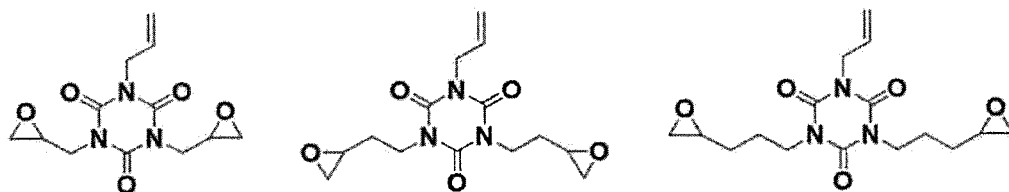
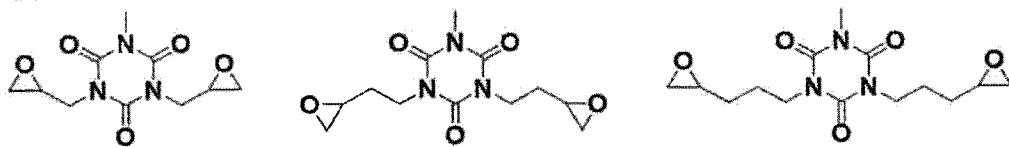
【化33】



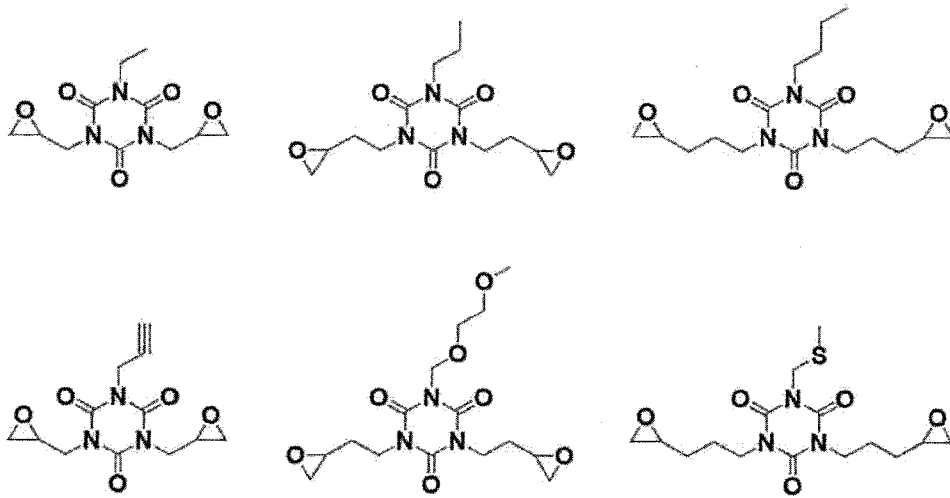
【化34】



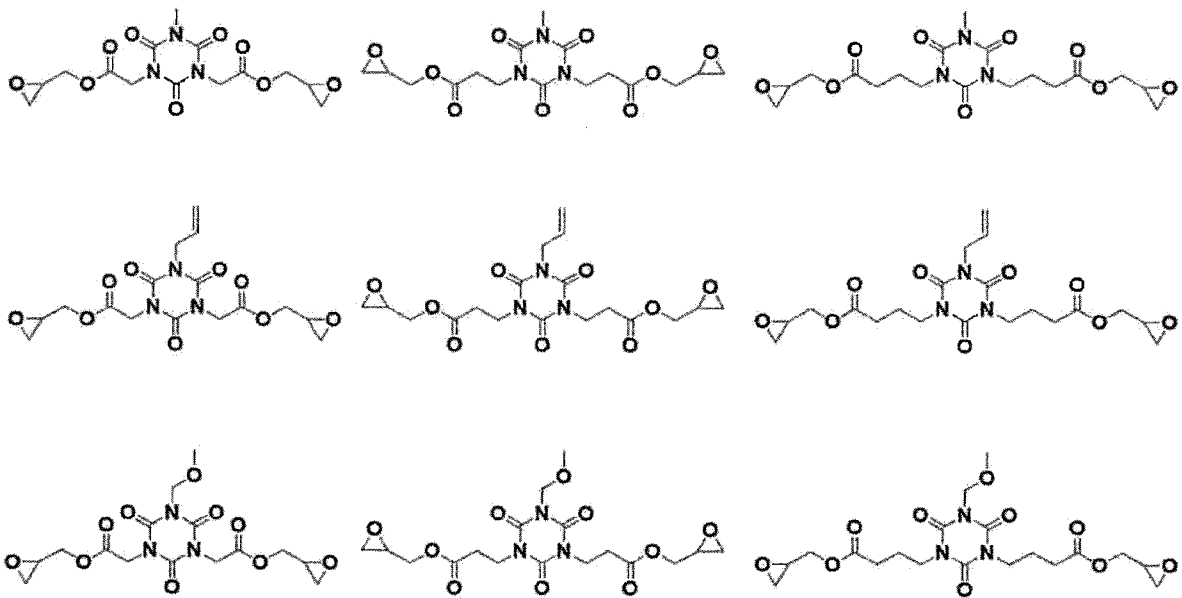
【化35】



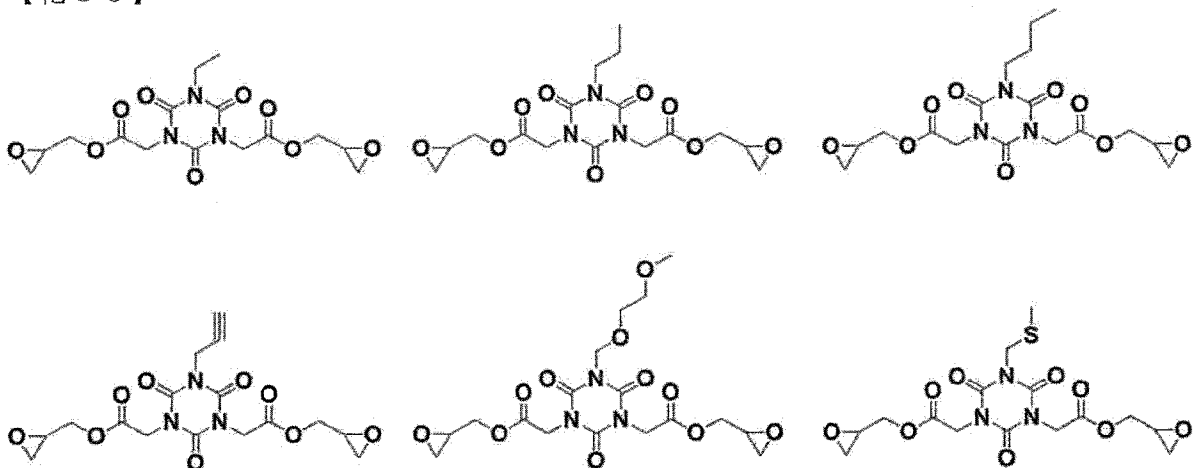
【化 3 6】



【化 3 7】

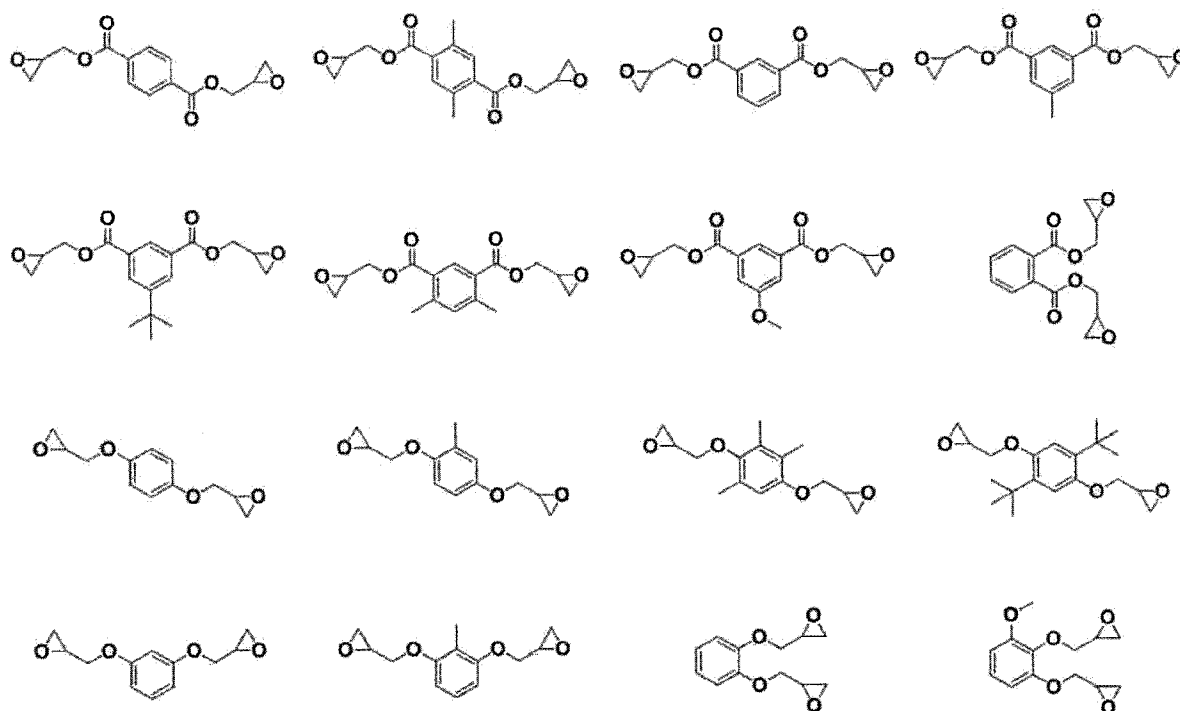


【化 3 8】

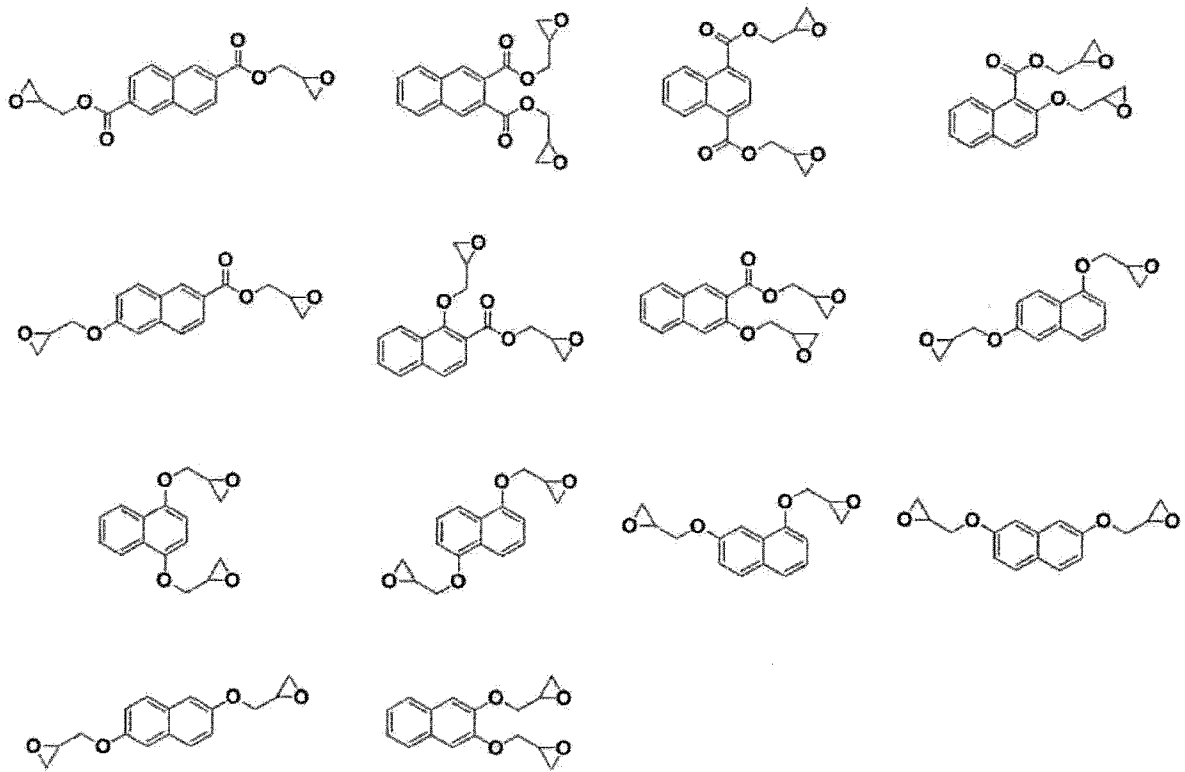


【0039】由式(A1-2)所表示的二環氧化合物以外的具有兩個環氧基的二環氧化合物，可列舉例如以下的二環氧化合物。

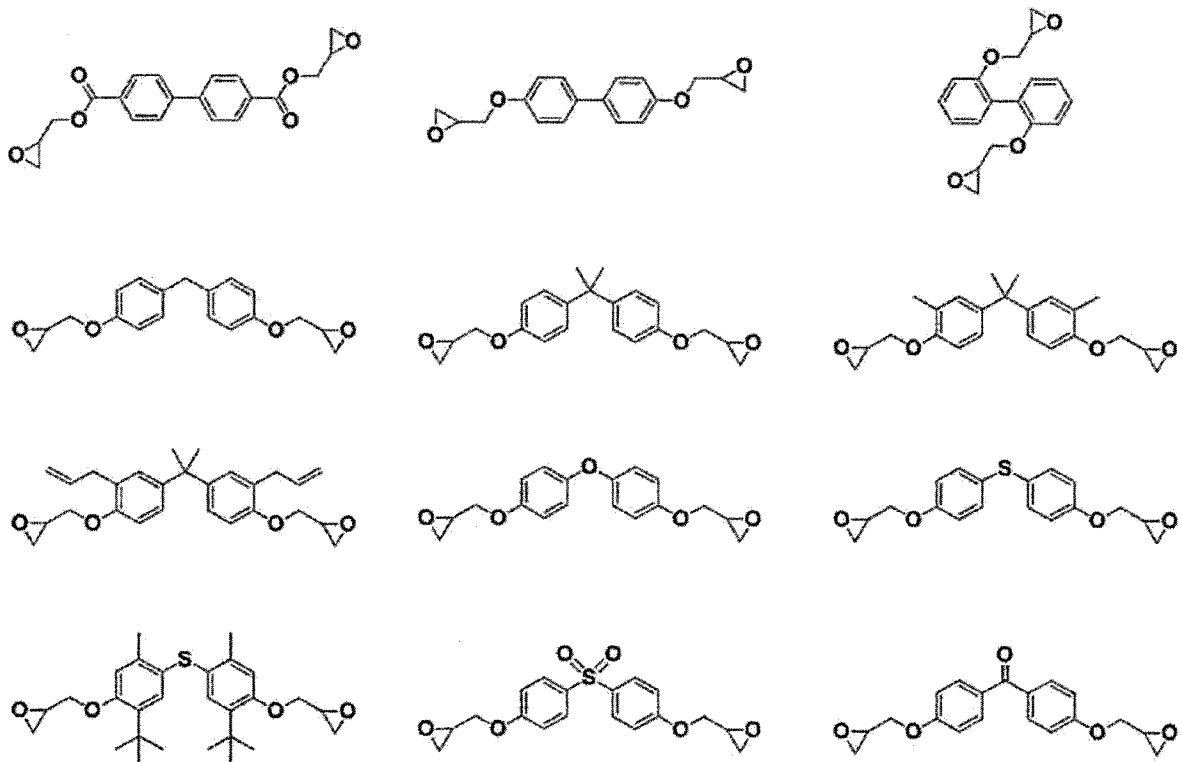
【化39】



【化 4 0】

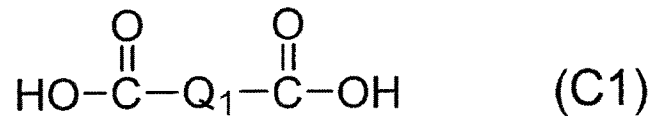


【化 4 1】



【0040】具有兩個羧基的二羧基化合物，可列舉例如由下述式(C1)所表示的化合物。

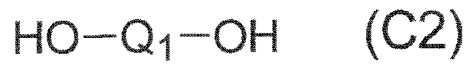
【化 4 2】



(式(C1)中，Q₁與式(2-2)中的Q₁同義)

【0041】具有兩個可與環氧基反應的羥基的二羥基化合物，可列舉例如由下述式(C2)所表示的化合物。

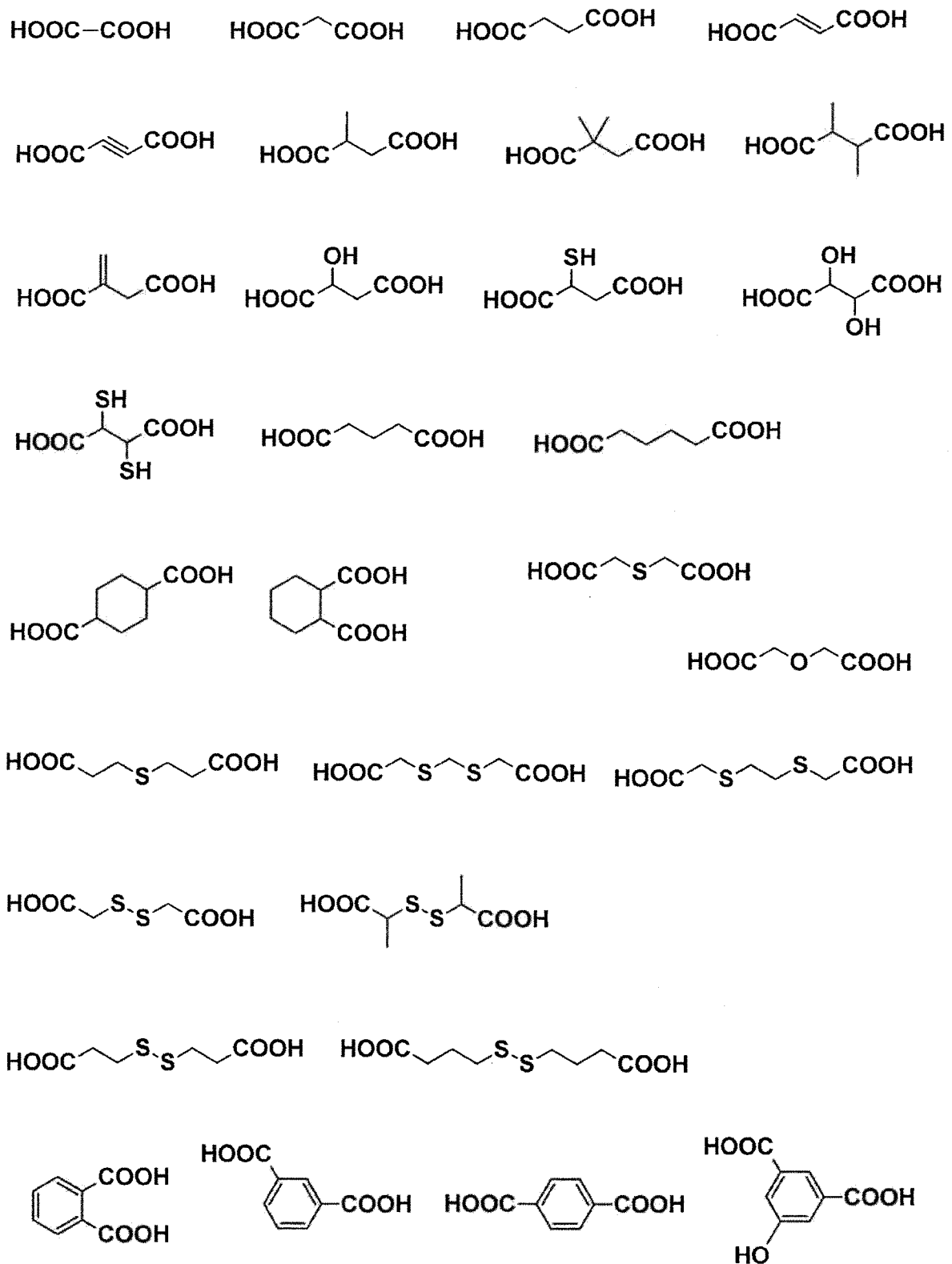
【化 4 3】



(式(C2)中，Q₁與式(2-2)中的Q₁同義)

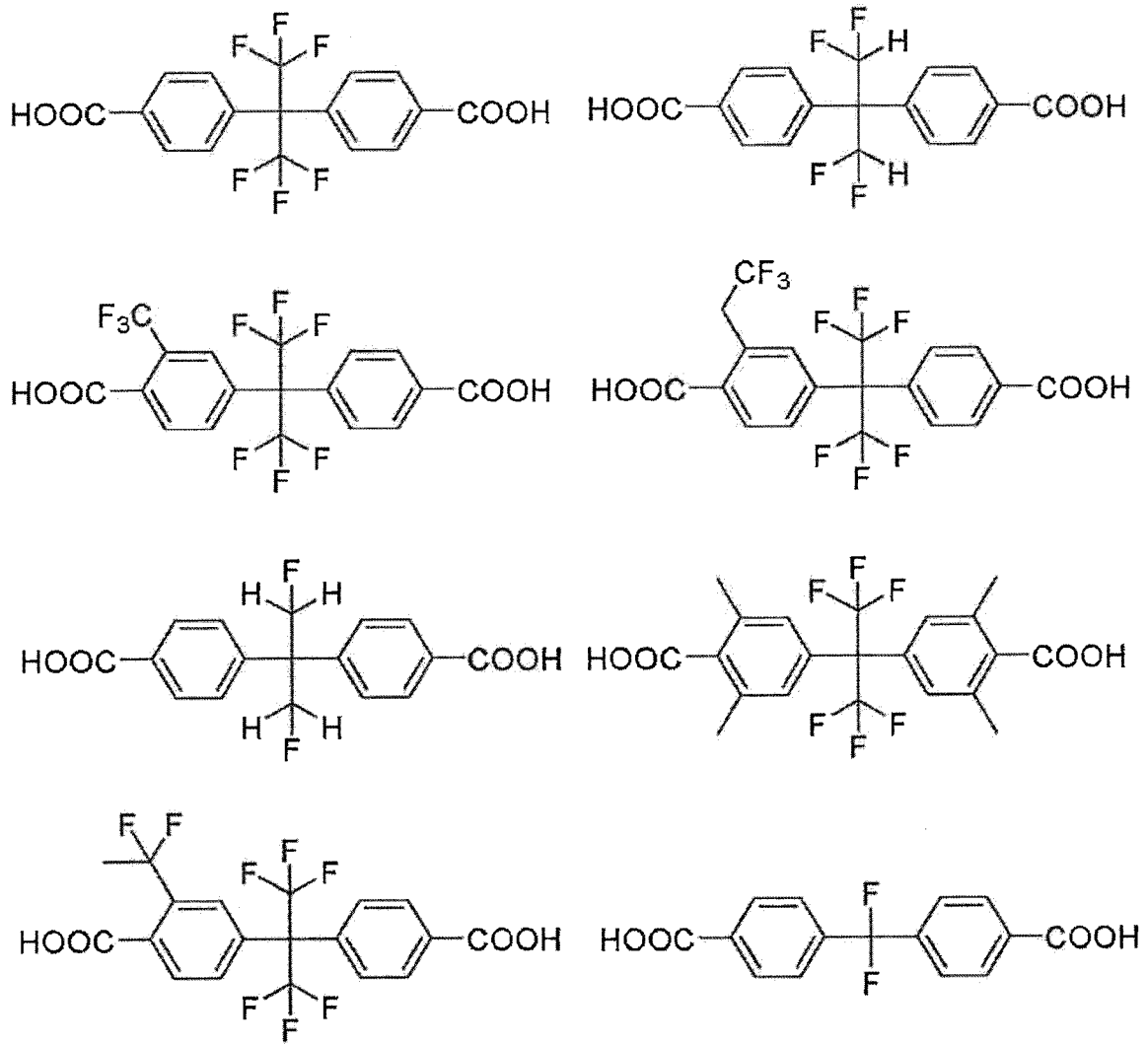
【0042】由式(C1)所表示的化合物，可列舉例如以下的化合物。

【化 4 4】



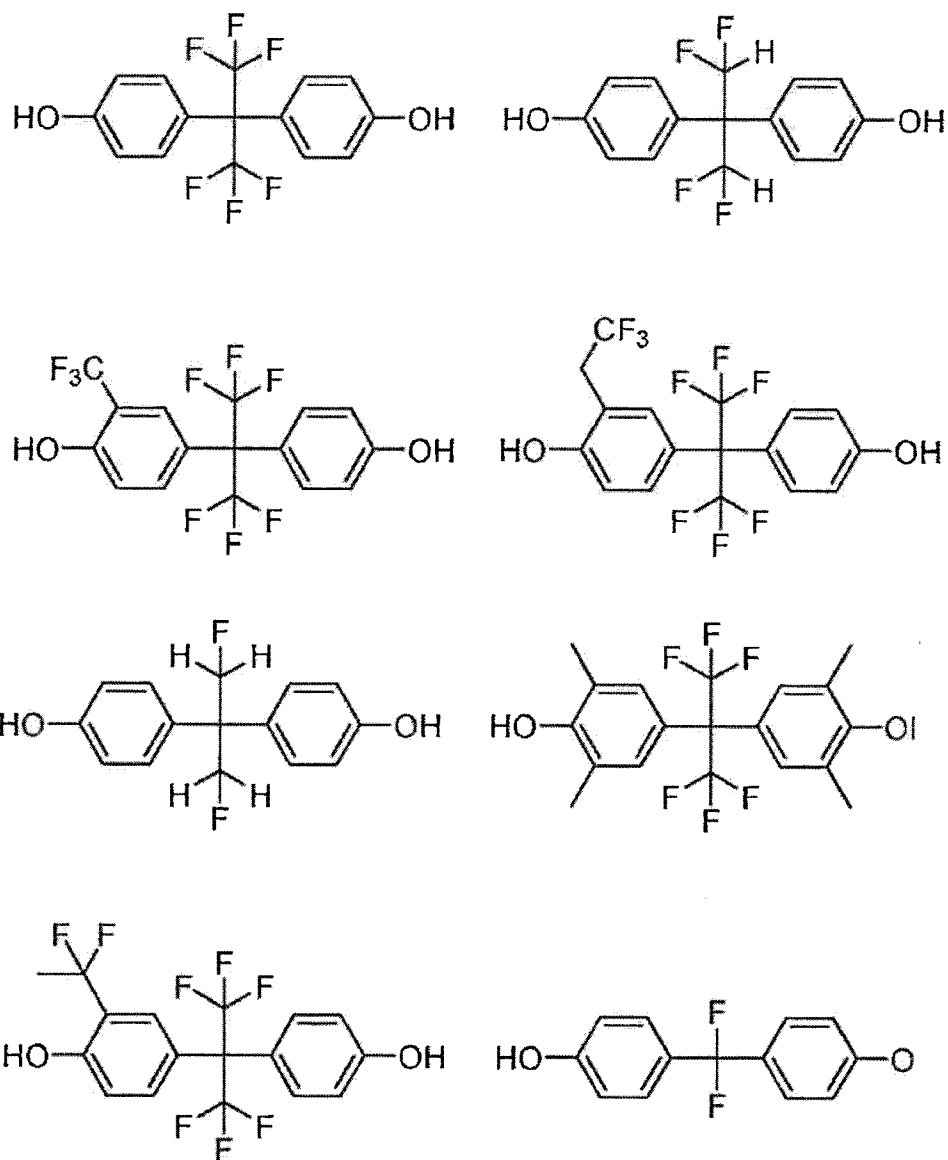
【 0043】

【化 4 5】



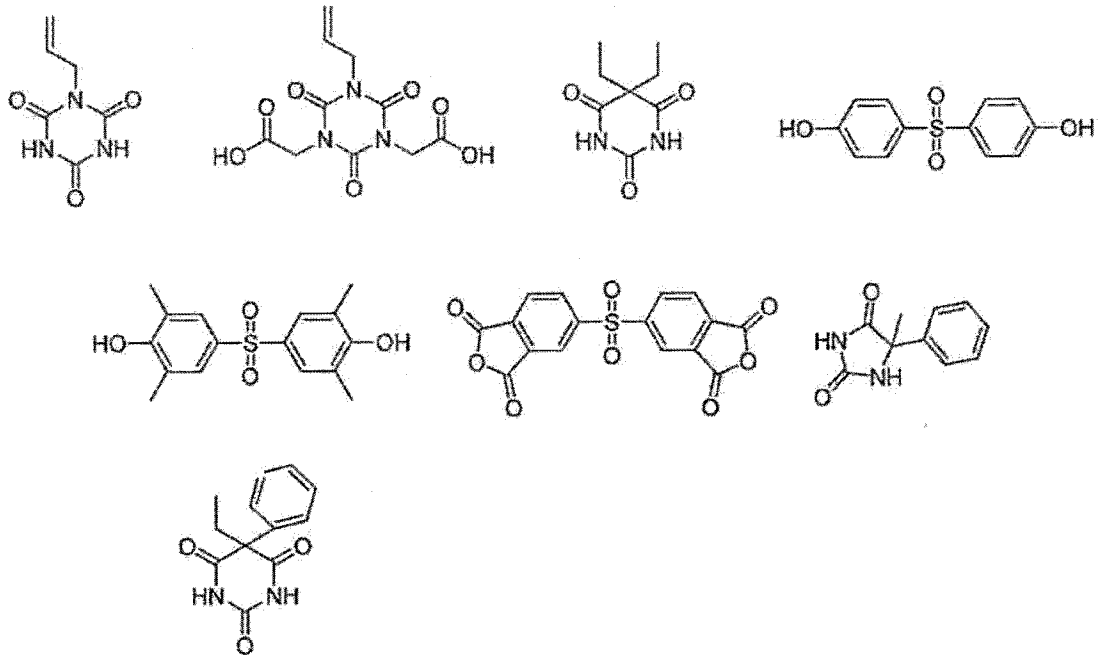
【0044】由式(C2)所表示的化合物，可列舉例如以下的化合物。

【化 4 6】



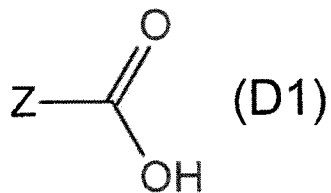
【0045】另外，用來製造包含第構造的聚合物的單體，還可使用下述化合物。

【化 4 7】



【0046】具有一個羧基的單羧基化合物，可列舉例如由下述式(D1)所表示的化合物。

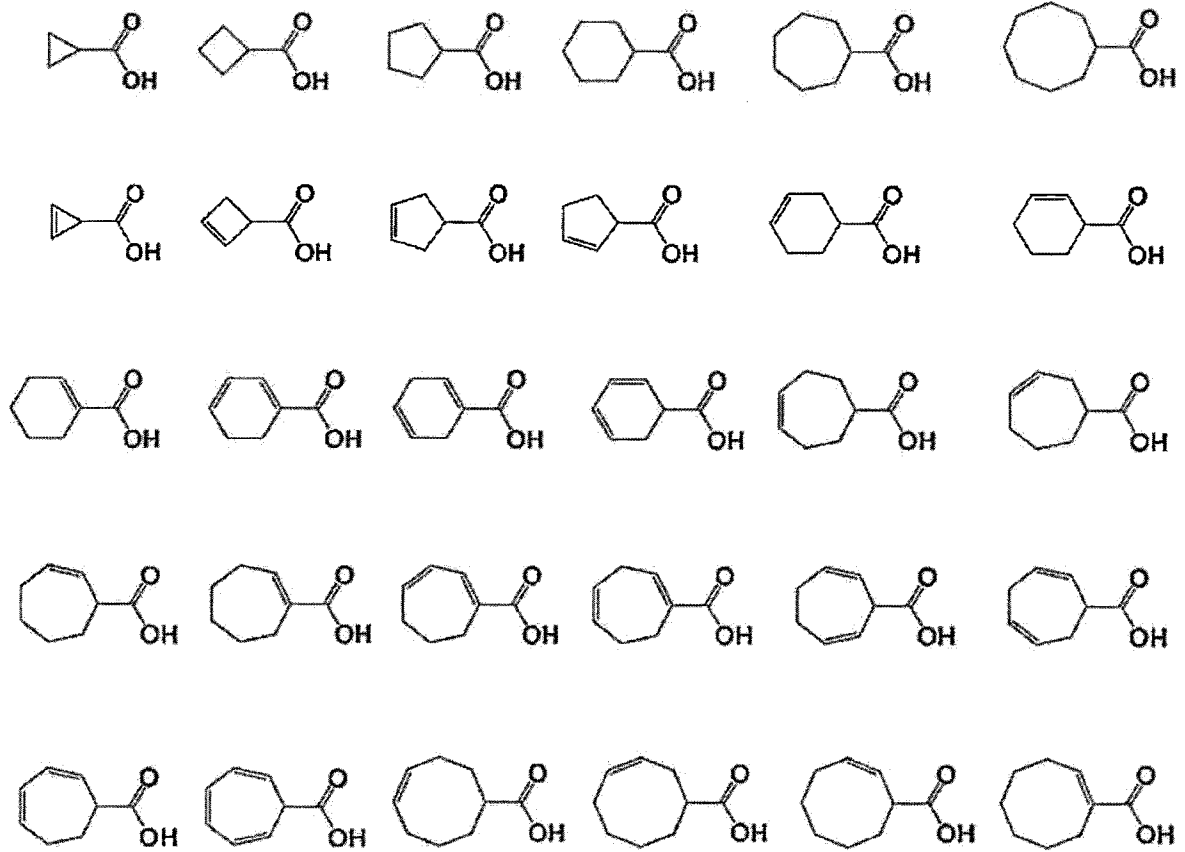
【化 4 8】



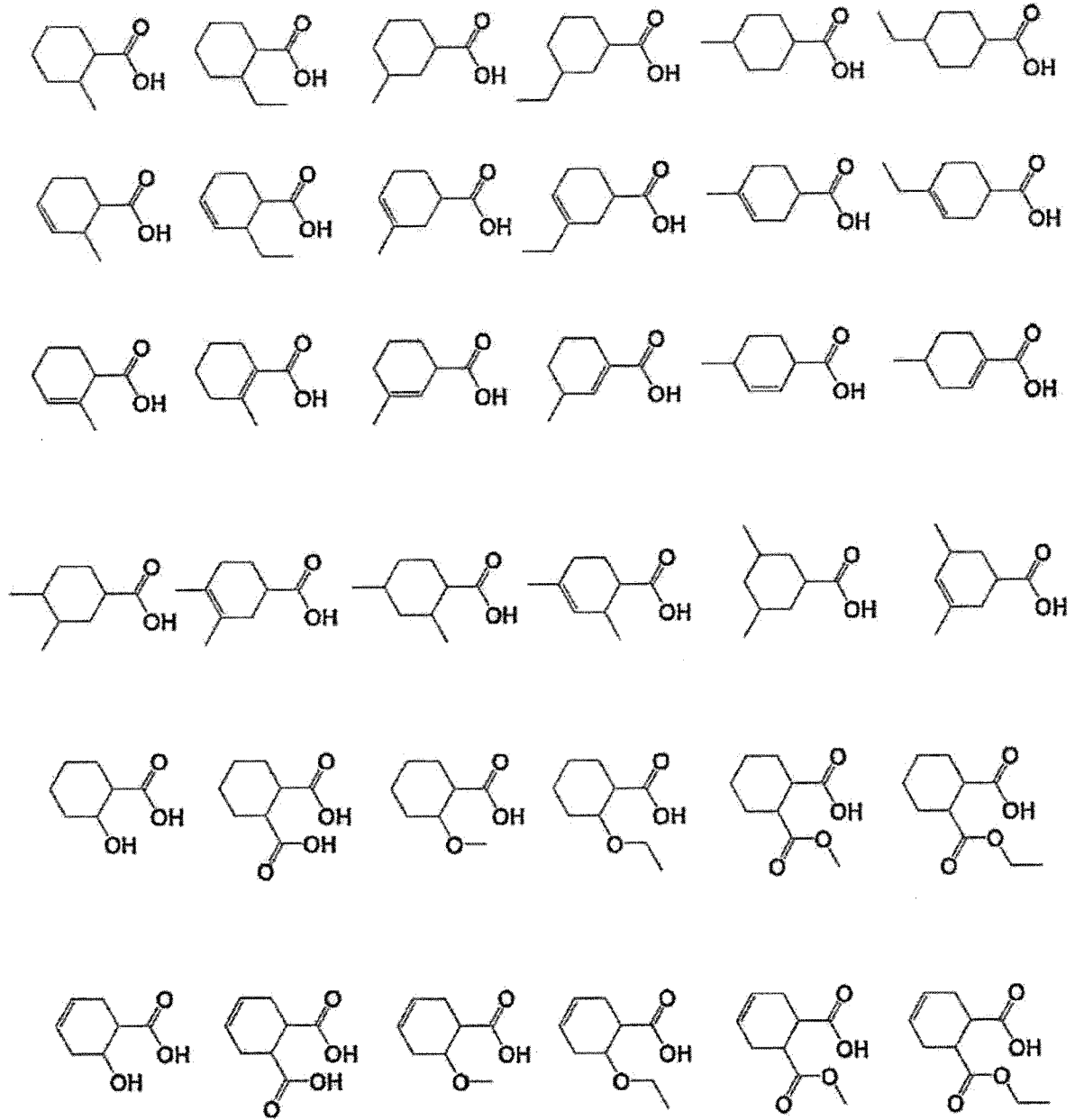
(式(D1)中，Z與式(Z)中的Z同義)

【0047】由式(D1)所表示的化合物，可列舉例如以下的化合物。

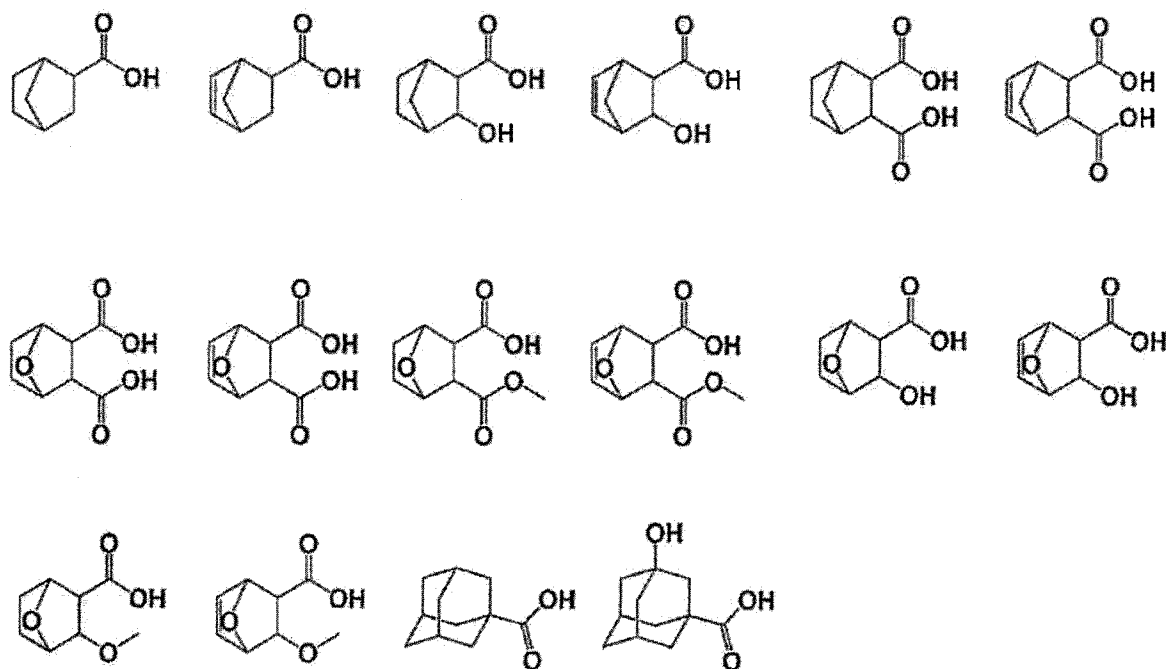
【化 4 9】



【化 5 0】



【化 5 1】



【0048】包含萸構造的聚合物中的萸構造的比列沒有受到特別限制，包含萸構造的單體相對於製造包含萸構造的聚合物時的全部單體的比列，以 10 莫耳%~90 莫耳%為佳，20 莫耳%~80 莫耳%為較佳，30 莫耳%~70 莫耳%為特佳。

此處，就單體而言，例如在上述製造方法例(i)~(iv)之中，以下的化合物相當於單體。

- 由式(A1-1)所表示的二羥基化合物
- 具有兩個環氧基的二環氧化合物
- 由式(A1-2)所表示的二環氧化合物
- 具有兩個羧基的二羧基化合物
- 具有兩個羥基的二羥基化合物
- 具有一個羧基的單羧基化合物

【0049】阻劑下層膜形成用組成物中的包含萸構造的

聚合物的含量沒有受到特別限制，以相對於膜構成成分30質量%~95質量%為佳，50質量%~90質量%為較佳，60質量%~85質量%為特佳。

膜構成成分是指由阻劑膜形成用組成物除去揮發成分(溶劑)後的成分。

【0050】

<交聯劑>

阻劑下層膜形成用組成物，從宜於得到本發明之效果的觀點看來，以包含交聯劑為佳。

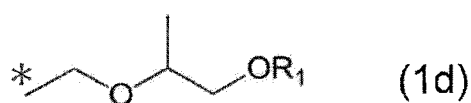
阻劑下層膜形成用組成物中作為任意成分包含的交聯劑，例如，具有本身單獨發生反應的官能基。

交聯劑，可列舉例如六甲氧甲基三聚氰胺、四甲氧甲基苯并胍胺、1,3,4,6-肆(甲氧甲基)甘脲(四甲氧甲基甘脲)(POWDERLINK[註冊商標]1174)、1,3,4,6-肆(丁氧甲基)甘脲、1,3,4,6-肆(羥甲基)甘脲、1,3-雙(羥甲基)尿素、1,1,3,3-肆(丁氧甲基)尿素及1,1,3,3-肆(甲氧甲基)尿素等。

【0051】另外，交聯劑還可為國際公開第2017/187969號公報所記載的一分子中具有2~6個與氮原子鍵結的由下述式(1d)所表示的取代基之含氮化合物。

【0052】

【化52】



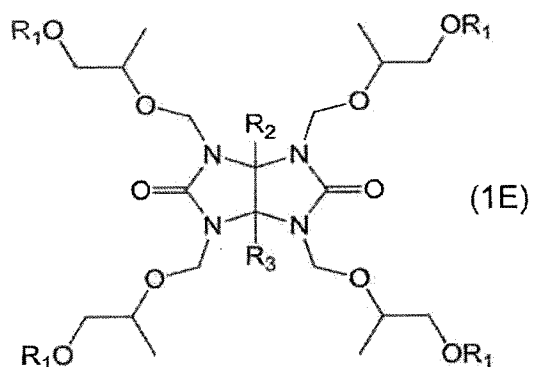
(式(1d)中，R₁表示甲基或乙基，*表示與氮原子鍵結

的鍵結鍵)

【0053】一分子中具有2~6個由前述式(1d)所表示的取代基的含氮化合物，可為由下述式(1E)所表示的甘脲衍生物。

【0054】

【化53】

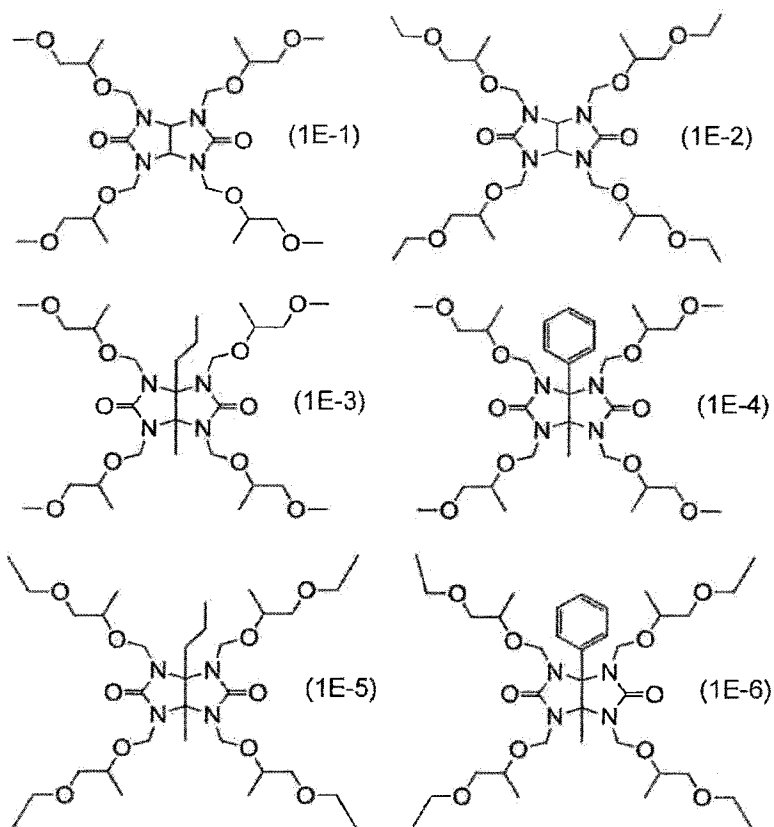


(式(1E)中，四個 R_1 各自獨立地表示甲基或乙基， R_2 及 R_3 各自獨立地表示氫原子、碳原子數1~4之烷基、或苯基)

【0055】由前述式(1E)所表示的甘脲衍生物，可列舉例如由下述式(1E-1)~式(1E-6)所表示的化合物。

【0056】

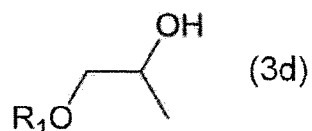
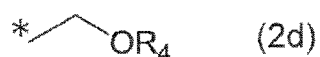
【化 5 4】



【 0057 】 一分子中具有 2~6 個由前述式 (1d) 所表示的取代基的含氮化合物，可藉由使一分子中具有 2~6 個與氮原子鍵結的由下述式 (2d) 所表示的取代基的含氮化合物與由下述式 (3d) 所表示的至少一者化合物反應而獲得。

【 0058 】

【化 5 5】



(式 (2d) 及式 (3d) 中， R_1 表示甲基或乙基， R_4 表示碳原子數 1~4 之烷基，* 表示與氮原子鍵結的鍵結鍵)

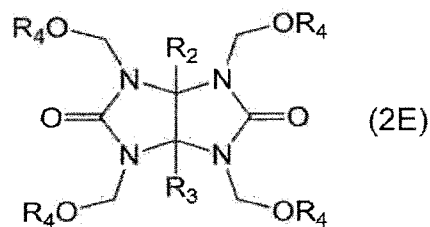
【 0059 】 由前述式 (1E) 所表示的甘脲衍生物，可藉由

使由下述式(2E)所表示的甘脲衍生物與由前述式(3d)所表示的至少一者化合物反應而獲得。

【0060】一分子中具有2~6個由前述式(2d)所表示的取代基的含氮化合物，例如為由下述式(2E)所表示的甘脲衍生物。

【0061】

【化56】

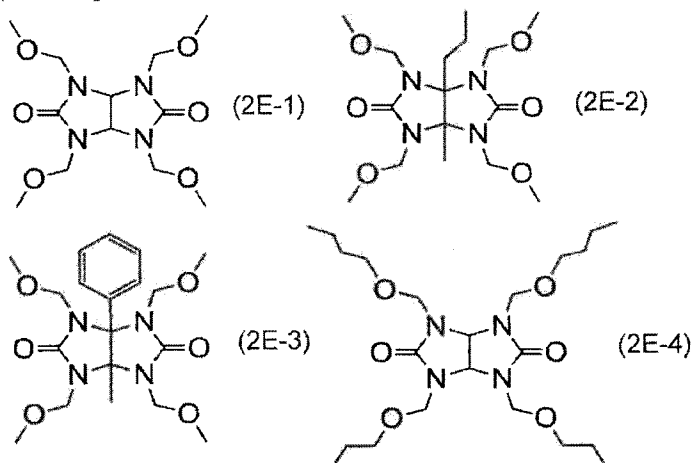


(式(2E)中， R_2 及 R_3 各自獨立地表示氫原子、碳原子數1~4之烷基、或苯基， R_4 各自獨立地表示碳原子數1~4之烷基)

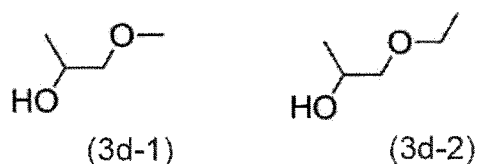
【0062】由前述式(2E)所表示的甘脲衍生物，可列舉例如由下述式(2E-1)~式(2E-4)所表示的化合物。此外，由前述式(3d)所表示的化合物，可列舉例如由下述式(3d-1)及式(3d-2)所表示的化合物。

【0063】

【化 5 7】



【化 5 8】

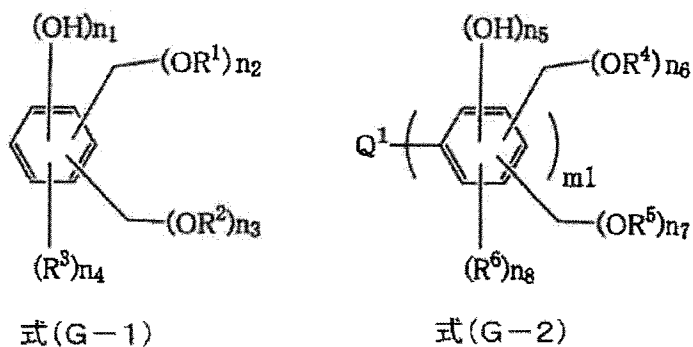


【0064】關於一分子中具有2~6個與前述氮原子鍵結的由式(1d)所表示的取代基的含氮化合物所關連的內容，WO2017/187969號公報的全部揭示被援用於本發明中。

【0065】另外，上述交聯劑還可為國際公開2014/208542號公報所記載的由下述式(G-1)或式(G-2)所表示的交聯性化合物。

【0066】

【化 5 9】



(式中， Q^1 表示單鍵或 $m1$ 價有機基， R^1 及 R^4 分別表示

碳原子數 2~10 之烷基、或具有碳原子數 1~10 之烷氧基之碳原子數 2~10 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 1~10 之烷基、或碳原子數 6~40 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 $3 \leq (n_1+n_2+n_3+n_4) \leq 6$ ，

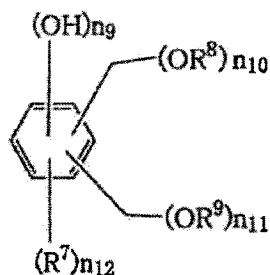
n_5 表示 $1 \leq n_5 \leq 3$ 之整數， n_6 表示 $1 \leq n_6 \leq 4$ 之整數， n_7 表示 $0 \leq n_7 \leq 3$ 之整數， n_8 表示 $0 \leq n_8 \leq 3$ 之整數，且 $2 \leq (n_5+n_6+n_7+n_8) \leq 5$ ，

m_1 表示 2~10 之整數)

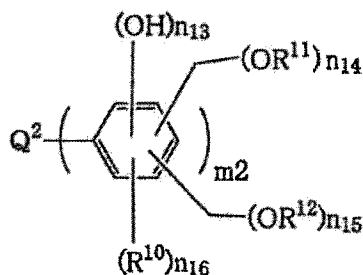
【0067】由上述式(G-1)或式(G-2)所表示的交聯性化合物，可為藉由使由下述式(G-3)或式(G-4)所表示的化合物與含羥基的醚化合物或碳原子數 2~10 之醇的反應而得到的化合物。

【0068】

【化 6 0】



式(G-3)



式(G-4)

(式中， 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

1~10之烷基，或碳原子數6~40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 $3 \leq (n_9+n_{10}+n_{11}+n_{12}) \leq 6$ ，

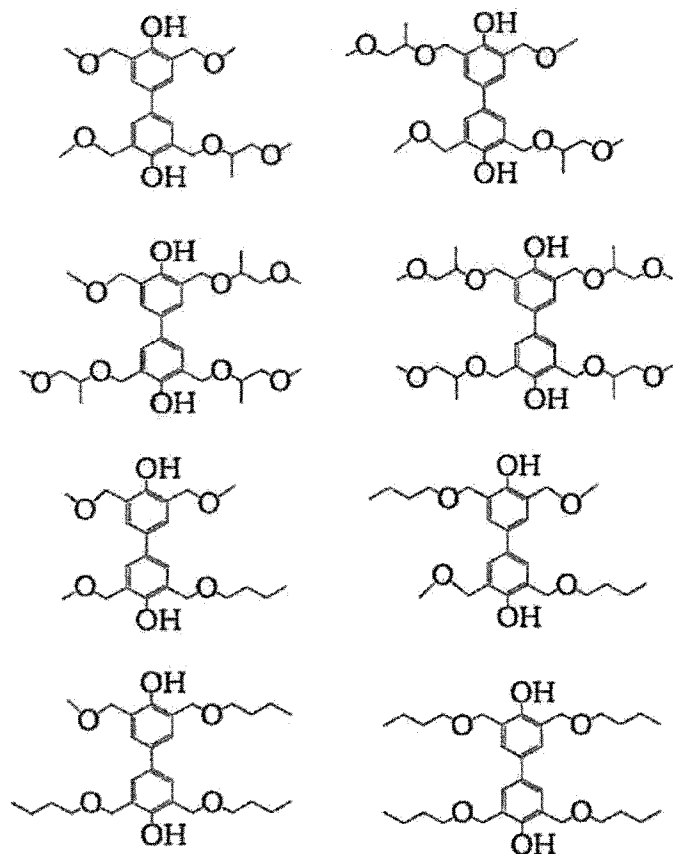
n_{13} 表示 $1 \leq n_{13} \leq 3$ 之整數， n_{14} 表示 $1 \leq n_{14} \leq 4$ 之整數， n_{15} 表示 $0 \leq n_{15} \leq 3$ 之整數， n_{16} 表示 $0 \leq n_{16} \leq 3$ 之整數，且 $2 \leq (n_{13}+n_{14}+n_{15}+n_{16}) \leq 5$ ，

m_2 表示 2~10之整數)

【0069】由上述式(G-1)及式(G-2)所表示的化合物，可如以下例示。

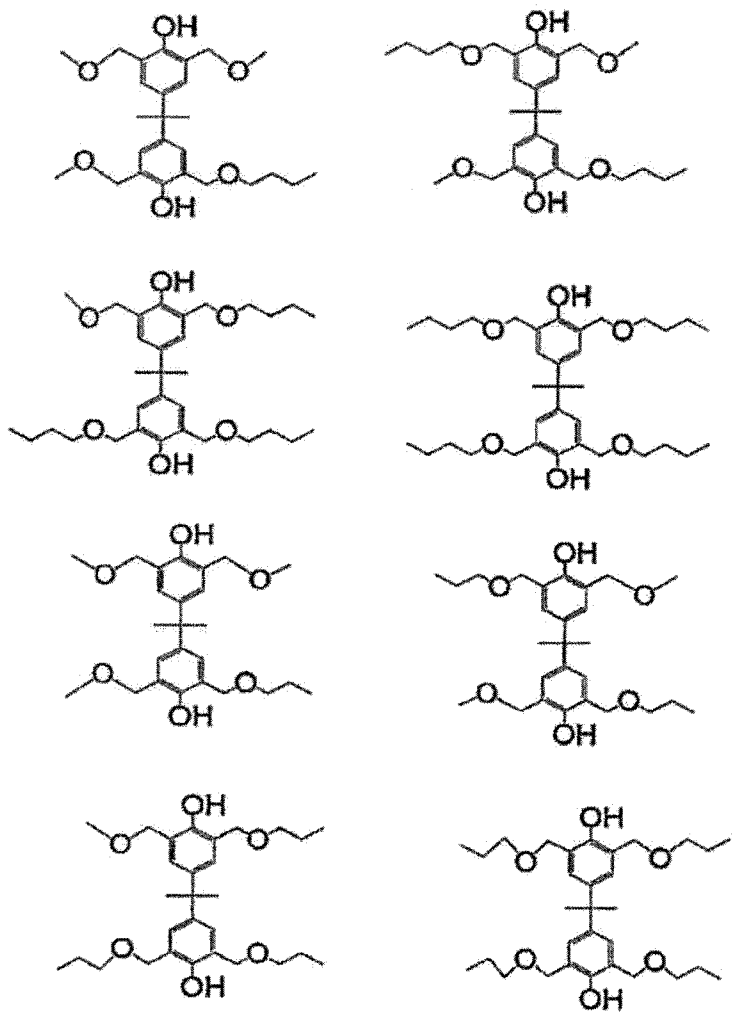
【0070】

【化61】



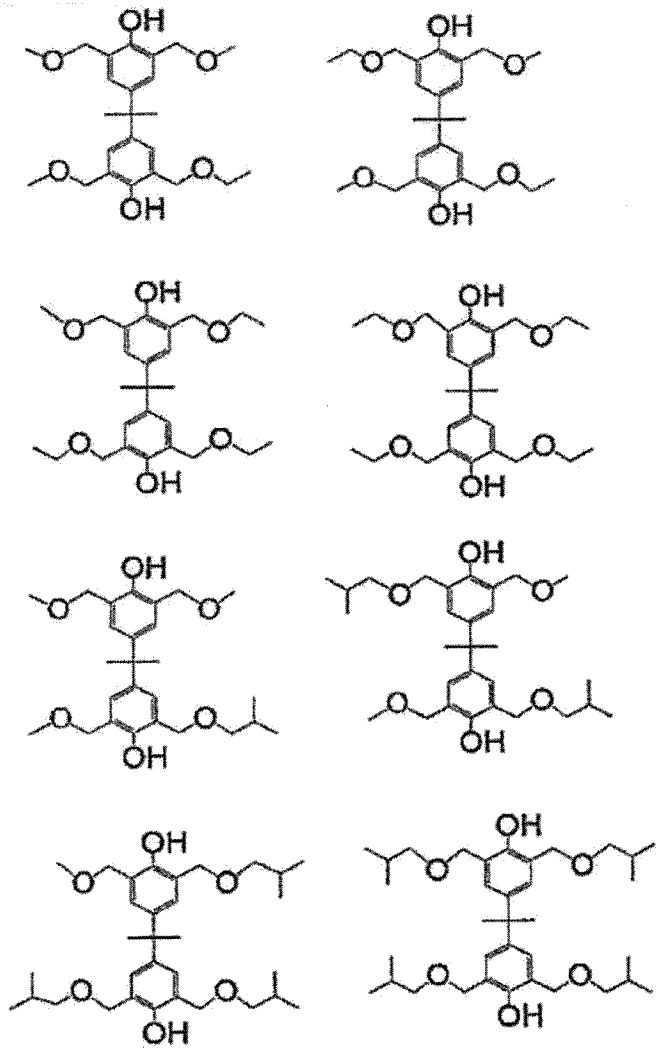
【 0071 】

【化 6 2】



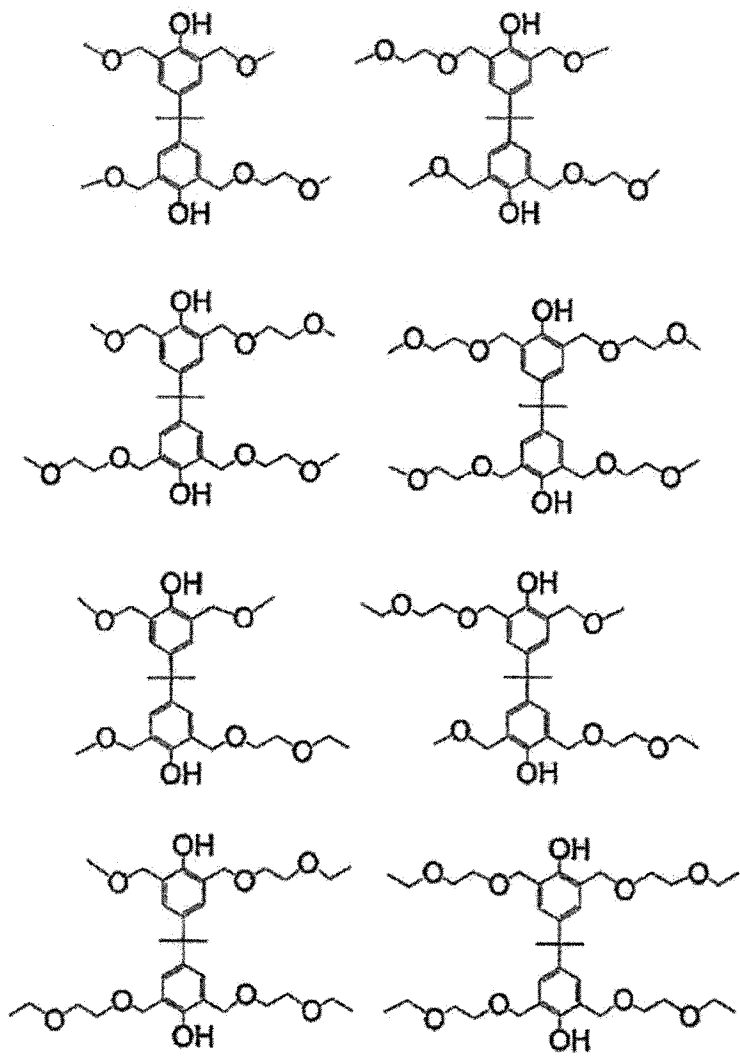
【 0072 】

【化 6 3】



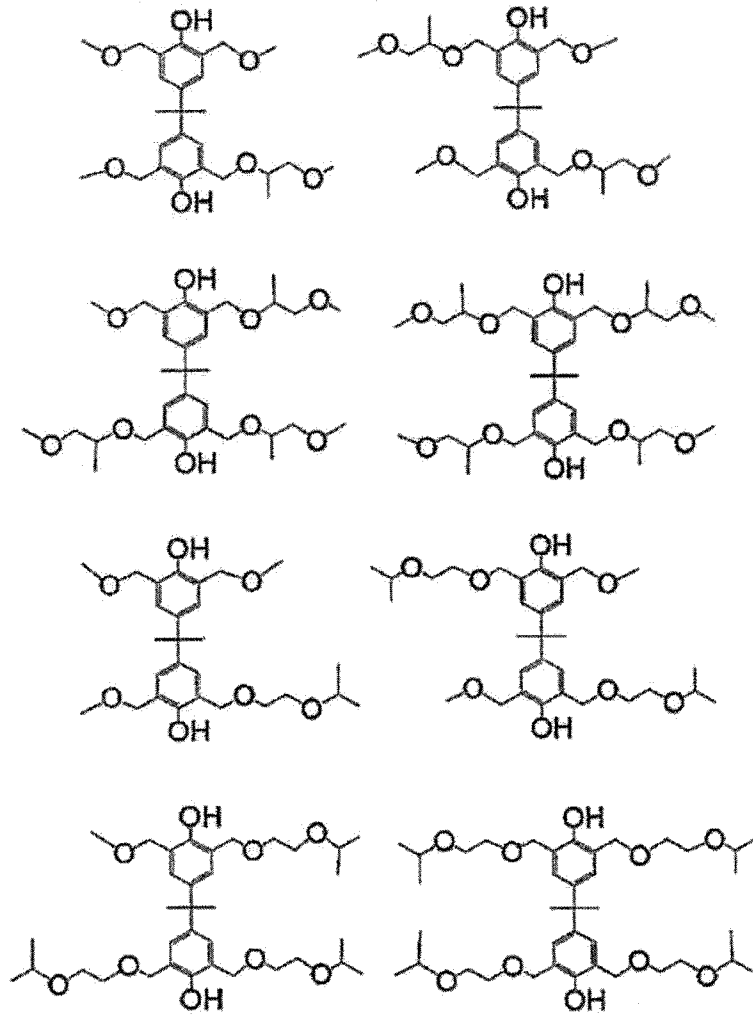
【 0073】

【化 6 4】



【 0074】

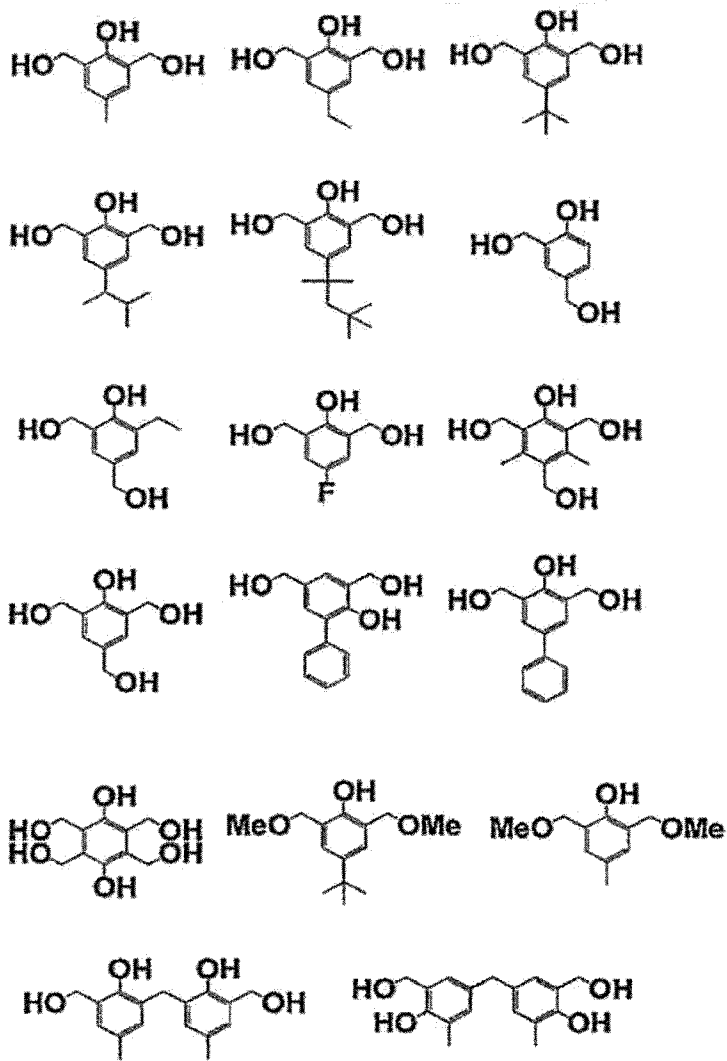
【化 6 5】



【0075】式(G-3)及式(G-4)所表示的化合物，可如以下例示。

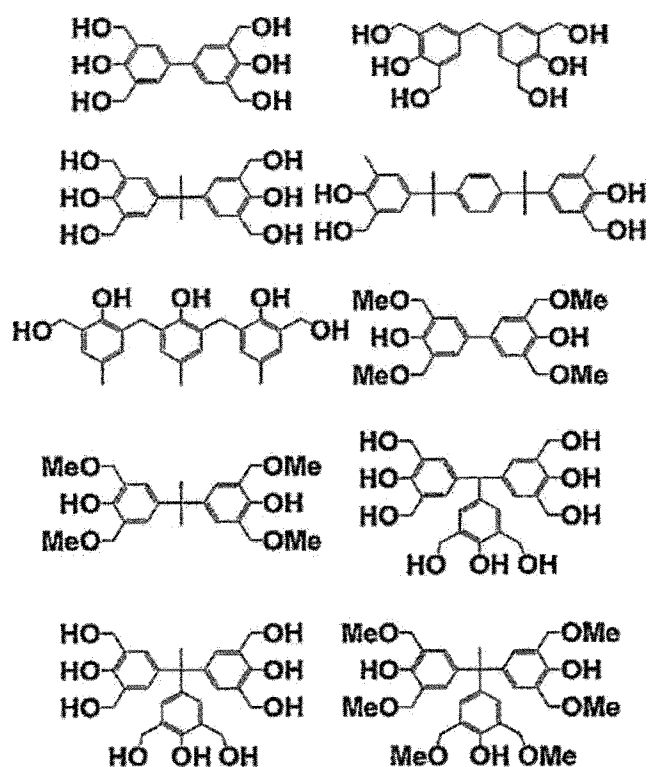
【0076】

【化 6 6】



【 0077】

【化 6 7】



式中，Me表示甲基。

【0078】國際公開2014/208542號公報的全部揭示被援用於本發明中。

【0079】在使用前述交聯劑的情況，阻劑下層膜形成用組成物中的該交聯劑的含有比例，相對於包含蒽構造的聚合物，例如為1質量%~50質量%，宜為5質量%~40質量%。

【0080】

<硬化觸媒>

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，可使用熱酸產生劑、光酸產生劑的任一者，以使用熱酸產生劑為佳。

【0081】熱酸產生劑，可列舉例如對甲苯磺酸、三氟

甲磺酸、對甲苯磺酸鹽吡啶鎊(對甲苯磺酸吡啶鎊)、苯酚磺酸吡啶鎊、對羥基苯磺酸吡啶鎊(對苯酚磺酸吡啶鎊鹽)、三氟甲磺酸吡啶鎊、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、羥基安息香酸等的磺酸化合物及羧酸化合物。

【0082】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。

【0083】鎊鹽化合物，可列舉例如二苯基鎊鎊六氟磷酸鹽、二苯基鎊鎊三氟甲烷磺酸鹽、二苯基鎊鎊九氟正丁烷磺酸鹽、二苯基鎊鎊全氟正辛烷磺酸鹽、二苯基鎊鎊樟腦磺酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)鎊鎊樟腦磺酸鹽及雙(4-第三丁基苯基)鎊鎊三氟甲烷磺酸鹽等的鎊鎊鹽化合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的鎊鹽化合物等。

【0084】磺醯亞胺化合物，可列舉例如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)萘二甲醯亞胺等。

【0085】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(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。

【0086】硬化觸媒可只使用一種，或將兩種以上組合使用。

【0087】在使用硬化觸媒的情況，該硬化觸媒的含有比例，相對於交聯劑，例如為0.1質量%~50質量%，宜為1質量%~30質量%。

【0088】

<溶劑>

溶劑以一般半導體微影步驟用藥液所使用的有機溶劑為佳。具體而言，可列舉乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基溶纖劑醋酸酯、乙基溶纖劑醋酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、丙二醇、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚醋酸酯、丙二醇丙基醚醋酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環戊酮、環己酮、環庚酮、4-甲基-2-戊醇、2-羥基異酪酸甲酯、2-羥基異酪酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、乙酸2-羥乙酯、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-二甲基甲醯胺及N,N-二甲基乙醯胺。這些溶劑可單獨使用或將兩種以上組合使用。

【0089】這些溶劑之中，以丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚醋酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯及環己酮為佳。特別丙

二醇單甲醚及丙二醇單甲醚醋酸酯為佳。

【0090】

<其他成分>

阻劑下層膜形成用組成物中，為了不產生小孔或條紋等，進一步提升對表面不均的塗佈性，亦可進一步添加界面活性劑。

【0091】 界面活性劑，可列舉例如聚氧伸乙基月桂基醚、聚氧伸乙基硬脂醯基醚、聚氧伸乙基鯨蠟基醚、聚氧伸乙基油醚等的聚氧伸乙基烷醚類、聚氧伸乙基辛基苯酚醚、聚氧伸乙基壬基苯酚醚等的聚氧伸乙基烷基烯丙基醚類、聚氧伸乙基·聚氧伸丙基嵌段共聚物類、去水山梨醇單月桂酸酯、去水山梨醇單棕櫚酸酯、去水山梨醇單硬脂酸酯、去水山梨醇單油酸酯、去水山梨醇三油酸酯、去水山梨醇三硬脂酸酯等的去水山梨醇脂肪酸酯類、聚氧伸乙基去水山梨醇單月桂酸酯、聚氧伸乙基去水山梨醇單棕櫚酸酯、聚氧伸乙基去水山梨醇單硬脂酸酯、聚氧伸乙基去水山梨醇三油酸酯、聚氧伸乙基去水山梨醇三硬脂酸酯等的聚氧伸乙基去水山梨醇脂肪酸酯類等的非離子系界面活性劑、F TOP EF301、EF303、EF352(Tochem Products股份有限公司製，商品名)、MEGAFAC 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)、Asahiguard AG710、Surflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子股份有限公司製，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。

這些界面活性劑的摻含量沒有受到特別限制，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，宜為1.0質量%以下。

這些界面活性劑可單獨添加，還可添加兩種以上的組合。

【0092】阻劑下層膜形成用組成物所包含的膜構成成分，亦即前述溶劑除外的成分，例如阻劑下層膜形成用組成物的0.01質量%~10質量%。

【0093】EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物，宜使用於膜厚為10nm以下的EB或EUV微影用阻劑下層膜的形成。

【0094】

(EB或EUV微影用阻劑下層膜)

本發明之EB或EUV微影用阻劑下層膜(以下會有簡稱為「阻劑下層膜」的情形)是前述EB或EUV微影用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EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物塗佈於半導體基板上並且燒成來製造。

【0095】塗佈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、氮化鋁等的化合物半導體晶圓。

【0096】在使用表面形成無機膜的半導體基板的情況，該無機膜，可藉由例如ALD(原子層堆積)法、CVD(化學氣相堆積)法、反應性濺鍍法、離子鍍法、真空蒸鍍法、旋轉塗佈法(旋塗玻璃法：SOG)形成。前述無機膜，可列舉例如多晶矽膜、氧化矽膜、氮化矽膜、硼磷矽玻璃(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】在這樣的半導體基板上，藉由旋塗機、塗佈機等的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，使用熱板等的加熱手段來烘烤，形成阻劑下層膜。烘烤條件可由烘烤溫度 100°C ~ 400°C 、烘烤時間0.3分鐘~60分鐘之中適當地選擇。適宜的情況，烘烤溫度為 120°C ~ 350°C 、烘烤時間為0.5分鐘~30分鐘，較佳的情況，烘烤溫度為 150°C ~ 300°C 、烘烤時間為0.8分鐘~10分鐘。

【0098】阻劑下層膜的膜厚，例如為
0.001 μm (1nm)~10 μm 、0.002 μm (2nm)~1 μm 、
0.005 μm (5nm)~0.5 μm (500nm)、
0.001 μm (1nm)~0.05 μm (50nm)、
0.002 μm (2nm)~0.05 μm (50nm)、
0.003 μm (3nm)~0.05 μm (50nm)、
0.004 μm (4nm)~0.05 μm (50nm)、
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)。

【0099】 本說明書中的阻劑下層膜的膜厚測定方法如下所述。

·測定裝置名：橢圓偏光式膜厚測定裝置RE-3100
(SCREEN股份有限公司)

·SWE(單波長橢圓偏光儀)模式

·8點的算術平均(例如在晶圓X方向上以1cm為間隔取8點作測定)

【0100】

(半導體加工用基板)

本發明之半導體加工用基板，具備：半導體基板，及本發明之EB或EUV微影用阻劑下層膜。

半導體基板，可列舉例如前述半導體基板。

阻劑下層膜，配置於例如半導體基板上。

【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。

·在半導體基板上，使用本發明之EB或EUV微影用阻

劑下層膜形成用組成物形成阻劑下層膜的步驟；及

- 在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。

·在半導體基板上，使用本發明之EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物形成阻劑下層膜的步驟、

- 在阻劑下層膜上形成阻劑膜的步驟

·對阻劑膜照射EB或EUV，接下來，讓阻劑膜顯像，得到阻劑圖案的步驟；及

- 將阻劑圖案使用為光罩，蝕刻阻劑下層膜的步驟

【0103】通常在阻劑下層膜上形成有阻劑膜。

阻劑膜的膜厚，以200nm以下為佳，150nm以下為較佳，100nm以下為更佳，80nm以下為特佳。另外，阻劑膜的膜厚，以10nm以上為佳，20nm以上為較佳，30nm以上為特佳。

【0104】阻劑膜的形成方法並不受特別限制。

在阻劑下層膜上例如藉由周知的方法塗佈、燒成所形成的阻劑膜只要感應照射所使用的EB或EUV，則並無特別限定。可使用負型光阻及正型光阻之任一者。

此外，在本說明書之中，感應EB的阻劑也稱為光阻。

光阻，已知有由酚醛樹脂與1,2-萘醌二疊氮磺酸酯所形成的正型光阻；由具有藉由酸而分解，使鹼溶解速度上昇的基團的黏結劑與光酸產生劑所形成的化學增幅型光

阻；由藉由酸而分解，使光阻的鹼溶解速度上昇的低分子化合物、鹼可溶性黏結劑與光酸產生劑所形成的化學增幅型光阻；由具有藉由酸而分解，使鹼溶解速度上昇的基團之黏結劑、藉由酸而分解，使光阻的鹼溶解速度上昇的低分子化合物與光酸產生劑所形成的化學增幅型光阻；含有金屬元素的阻劑等。可列舉例如JSR股份有限公司製的商品V146G、Shipley公司製的商品APEX-E、住友化學股份有限公司製的商品PAR710及信越化學工業股份有限公司製的商品AR2772、SEPR430等。另外還可列舉例如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。

【 0105 】 另外，還可使用 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

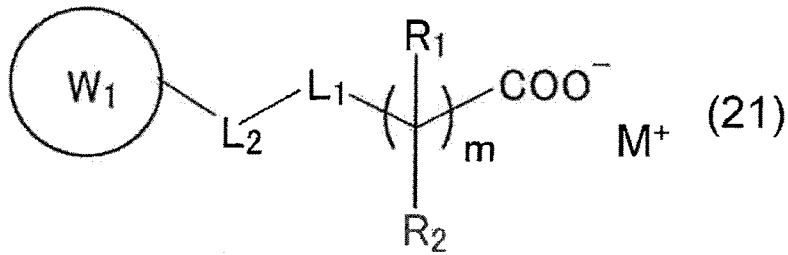
2019-101417、日本特開 2019-117373、日本特開 2019-052294、日本特開 2019-008280、日本特開 2019-008279、日本特開 2019-003176、日本特開 2019-003175、日本特開 2018-197853、日本特開 2019-191298、日本特開 2019-061217、日本特開 2018-045152、日本特開 2018-022039、日本特開 2016-090441、日本特開 2015-10878、日本特開 2012-168279、日本特開 2012-022261、日本特開 2012-022258、日本特開 2011-043749、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、以有機金屬溶液為基礎的高解像度圖型化組成物等的所謂的阻劑組成物、含有金屬的阻劑組成物，然而不受其限制。

【0106】阻劑組成物，可列舉例如以下的組成物。

【0107】感活性光線性或感放射線性樹脂組成物，其中包含：具有含酸分解性基的重複單元的樹脂A，且在該酸分解性基中是以藉由酸的作用而脫離的保護基來保護極性基，及由下述一般式(21)所表示的化合物。

【0108】

【化 6 8】



一般式(21)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。

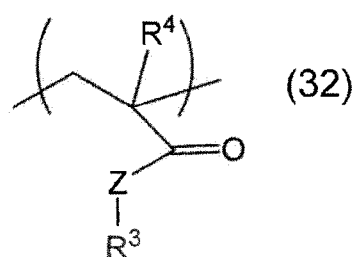
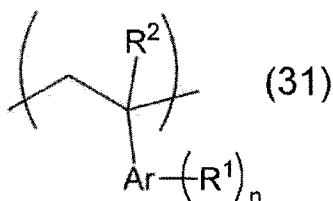
M^+ 表示陽離子。

【0109】極紫外線或電子束微影用金屬含有膜形成組成物，其中含有：具有金屬-氧共價鍵的化合物，及溶劑，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。

【0110】感放射線性樹脂組成物，其中含有：具有由下述式(31)所表示的第1結構單元及包含由下述式(32)所表示的酸解離性基的第2結構單元的聚合物，及酸產生劑。

【0111】

【化 6 9】

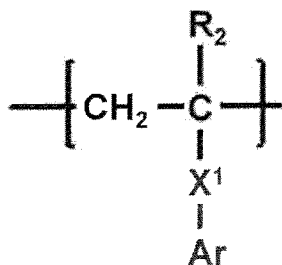


(式(31)中，Ar是由碳原子數6~20之芳香烴除去(n+1)個氫原子之基，R¹為羥基、磺醯基或碳原子數1~20的一價有機基，n為0~11之整數，在n為2以上的情況，多個R¹可相同或相異，R²為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基，式(32)中，R³為包含上述酸解離性基的碳原子數1~20的一價基，Z為單鍵、氧原子或硫原子，R⁴為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基)

【0112】阻劑組成物，其中含有：包含具有環狀碳酸酯構造之結構單元、由下述式所表示之結構單元及具有酸不安定基之結構單元之樹脂(A1)，及酸產生劑。

【0113】

【化70】



[式中，

R²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，X¹表示單鍵、-CO-O-*或-CO-NR⁴-*，*表示-Ar之鍵結鍵，R⁴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之群組中的一種以上之基之碳原子數6~20之芳香族烴基]

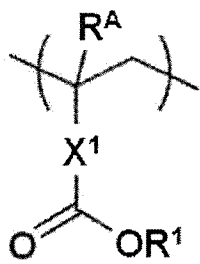
【0114】阻劑膜，可列舉例如以下。

【0115】包含基底樹脂之阻劑膜，該基底樹脂包含由

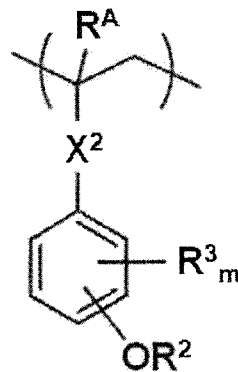
下述式(a1)所表示的重複單元及/或由下述式(a2)所表示的重複單元，及藉由曝光產生鍵結於聚合物主鏈的酸的重複單元。

【0116】

【化71】



(a1)



(a2)

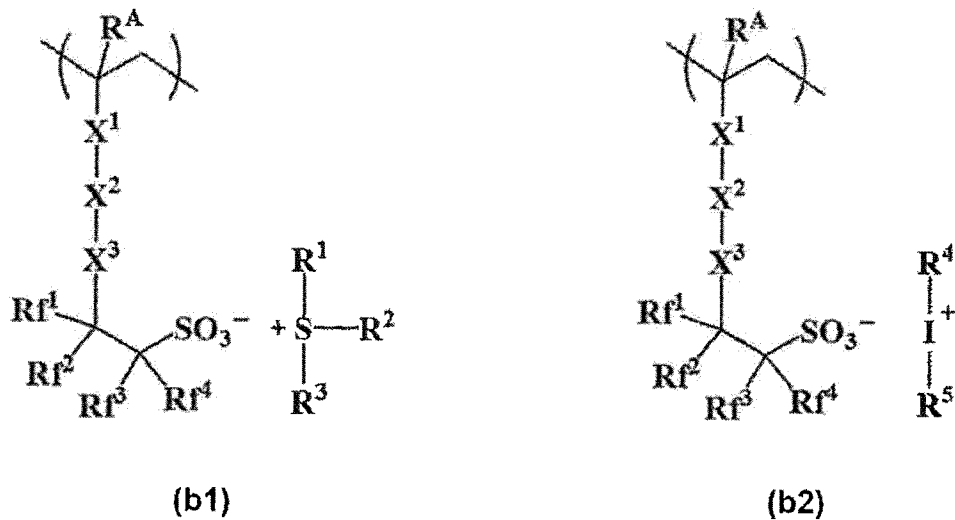
(式(a1)及式(a2)中， R^A 各自獨立地為氫原子或甲基， R^1 及 R^2 各自獨立地，碳原子數4~6之三級烷基， R^3 各自獨立地為氟原子或甲基， m 為0~4之整數， X^1 為單鍵、伸苯基或伸萘基、酯鍵、內酯環、包含選自伸苯基及伸萘基的至少一者的碳原子數1~12之連結基， X^2 為單鍵、酯鍵或醯胺鍵結)

【0117】阻劑材料，可列舉例如以下。

【0118】包含具有由下述式(b1)或式(b2)所表示的重複單元的聚合物之阻劑材料。

【0119】

【化 7 2】



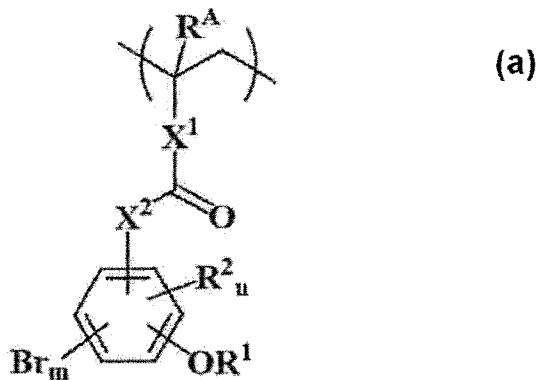
(式 (b1) 及式 (b2) 中， R^A 為氫原子或甲基， X^1 為單鍵或酯基， X^2 為直鏈狀、分支狀或環狀碳原子數 1~12 之伸烷基或碳原子數 6~10 之亞芳基，構成該伸烷基的亞甲基的一部分可被醚基、酯基或含有內酯環的基團取代，另外， X^2 所含的至少一個氫原子被溴原子取代， X^3 為單鍵、醚基、酯基、碳原子數 1~12 之直鏈狀、分支狀或環狀伸烷基，構成該伸烷基的亞甲基的一部分可被醚基或酯基取代， $Rf^1 \sim Rf^4$ 各自獨立地為氫原子、氟原子或三氟甲基，而至少一個為氟原子或三氟甲基，另外， Rf^1 及 Rf^2 可合在一起形成羰基， $R^1 \sim R^5$ 各自獨立地為直鏈狀、分支狀或環狀碳原子數 1~12 之烷基、直鏈狀、分支狀或環狀碳原子數 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、碳原子數 7~12 之芳香氧基烷基，這些基團的氫原子的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、磺酸內酯基、砷基或含有銻鹽的基團取代，構成這些基團的亞甲基的一部分可

被醚基、酯基、羰基、碳酸酯基或磺酸酯基取代，另外， R^1 還可與 R^2 鍵結，並與其所鍵結的硫原子一起形成環)

【0120】包含基底樹脂的阻劑材料，該基底樹脂包含含由下述式(a)所表示的重複單元的聚合物。

【0121】

【化73】



(式(a)中， R^A 為氫原子或甲基， R^1 為氫原子或酸不安定基， R^2 為直鏈狀、分支狀或環狀碳原子數1~6之烷基，或溴以外的鹵素原子， X^1 為單鍵或伸苯基、可包含酯基或內酯環的直鏈狀、分支狀或環狀的碳原子數1~12之伸烷基， X^2 為-O-、-O-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)

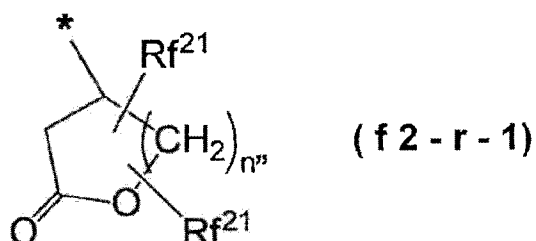
【0122】藉由曝光產生酸，藉由酸的作用，對顯像液的溶解性發生變化之阻劑組成物，並且含有：藉由酸的作用，對顯像液的溶解性發生變化的基材成分(A)，及對於鹼顯像液表現出分解性的氟添加劑成分(F)，

前述氟添加劑成分(F)，含有具有包含鹼解離性基的結構單元(f1)與包含由下述一般式(f2-r-1)所表示之基的結

構單元(f2)之氟樹脂成分(F1)。

【0123】

【化74】

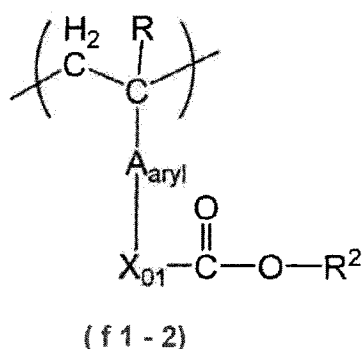
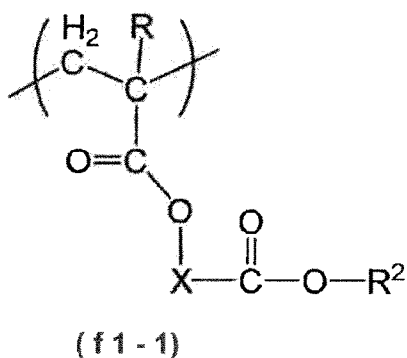


[式(f2-r-1)中， Rf^{21} 各自獨立地為氫原子、烷基、烷氧基、羥基、羥烷基或氰基， n 為0~2之整數，*為鍵結鍵]

【0124】前述結構單元(f1)，包含由下述一般式(f1-1)所表示的結構單元，或由下述一般式(f1-2)所表示的結構單元。

【0125】

【化75】



[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的二價連結基， A_{aryl} 為可具有取代基之二價芳香族環式基。 X_{01} 為單鍵或二價連結基， R^2 各自獨立地為具

有氟原子的有機基]

【0126】塗層、塗層溶液及塗層組成物，可列舉例如以下。

【0127】包含藉由金屬碳鍵結及/或金屬羧酸根鍵結具有有機配位子的金屬氧-羥網絡之塗層。

【0128】無機氧/羥基底的組成物。

【0129】塗層溶液，其中包含：有機溶劑；第一有機金屬組成物，其係由式 $R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$ (此處， $0 < z \leq 2$ 及 $0 < (z+x) \leq 4$)、式 R'_nSnX_{4-n} (此處， $n = 1$ 或 2) 或其混合物表示，此處， R 及 R' 獨立地為具有 1~31 個碳原子的烴基，及 X 為具有對 Sn 的水解性鍵結的配位子或其組合；及水解性金屬化合物，其係由式 MX'_v (此處， M 為選自元素週期表第 2~16 族的金屬， $v = 2 \sim 6$ 之數，及 X' 為具有水解性 $M-X$ 鍵結的配位子或其組合) 表示。

【0130】塗層溶液，其中包含有機溶劑，及由式 $RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ (式中， $0 < x < 3$) 所表示的第 1 有機金屬化合物，並且前述溶液中含有約 0.0025M~約 1.5M 的錫， R 為具有 3~31 個碳原子的烷基或環烷基，前述烷基或環烷基是在二級或三級碳原子鍵結於錫。

【0131】無機圖案形成前驅物水溶液，其包含水、金屬亞氧化物陽離子、多原子無機陰離子、含有過氧化物基的感放射線配體的混合物而成。

【0132】EB 或 EUV 的照射，是透過例如用來形成既定圖案的光罩 (reticle) 來進行。本發明之阻劑下層膜形成用

組成物適用於EB(電子束)或EUV(極紫外線：13.5nm)照射用，以適用於EUV(極紫外線)曝光用為佳。

EB的照射能量及EUV的曝光量並不受特別限制。

【0133】在EB或EUV的照射後且在顯像之前，亦可進行烘烤(PEB：Post Exposure Bake)。

烘烤溫度沒有受到特別限制，以60℃~150℃為佳，70℃~120℃為較佳，75℃~110℃為特佳。

烘烤時間沒有受到特別限制，以1秒鐘~10分鐘為佳，10秒鐘~5分鐘為較佳，30秒鐘~3分鐘為特佳。

【0134】顯像時可使用例如鹼顯像液。

顯像溫度，可列舉例如5℃~50℃。

顯像時間，可列舉例如10秒鐘~300秒鐘。

鹼顯像液，可使用例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水等的無機鹼類、乙胺、正丙胺等的一級胺類、二乙胺、二正丁胺等的二級胺類、三乙胺、甲基二乙胺等的三級胺類、二甲基乙醇胺、三乙醇胺等的醇胺類、四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、膽鹼等的四級銨鹽、吡咯、哌啶等的環狀胺類等的鹼類的水溶液。此外，在上述鹼類的水溶液中，亦可適量添加異丙醇等的醇類、非離子系等的界面活性劑來使用。這些之中，合適的顯像液為四級銨鹽的水溶液，更佳為四甲基氫氧化銨的水溶液及膽鹼的水溶液。此外，在這些顯像液中還可加入界面活性劑等。亦可使用以乙酸丁酯等的有機溶劑代替鹼顯像液來進行顯像，讓光阻的鹼溶解速度並未提升的

部分顯像的方法。

【0135】 接下來，以所形成的阻劑圖案作為光罩來蝕刻阻劑下層膜。蝕刻可為乾式蝕刻或濕式蝕刻，以乾式蝕刻為佳。

在所使用的半導體基板的表面形成有前述無機膜的情況，使該無機膜的表面露出，在所使用的半導體基板的表面並未形成前述無機膜的情況，使該半導體基板的表面露出。然後經過將半導體基板藉由周知的方法(乾式蝕刻法等)將半導體基板加工的步驟，可製造出半導體裝置。

[實施例]

【0136】 接下來，列舉實施例具體說明本發明的內容，然而本發明並不受這些例子限定。

【0137】 下述合成例所揭示的聚合物的重量平均分子量，是由凝膠滲透層析(以下簡稱為GPC)所得到的測定結果。測定時使用了東曹股份有限公司製的GPC裝置，測定條件等如以下所述。

GPC管柱：Shodex KF803L、Shodex KF802、Shodex KF801[註冊商標](昭和電工股份有限公司)

管柱溫度：40℃

溶劑：四氫呋喃(THF)

流量：1.0ml/分鐘

標準試樣：聚苯乙烯(東曹股份有限公司製)

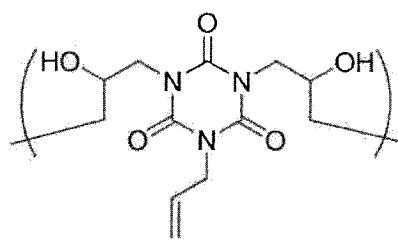
【0138】

<合成例 1>

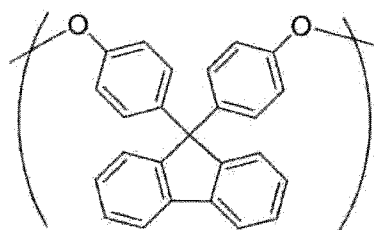
在反應容器中，將異三聚氰酸單烯丙基二縮水甘油基酯(四國化成工業股份有限公司製)5.00g、9,9-雙(4-羥苯基)蒽(東京化成工業股份有限公司製)5.32g、金剛烷羧酸(東京化成工業股份有限公司製)0.96g及四丁基溴化鎘(ACROSS公司製)0.21g加入丙二醇單甲醚79.00g中，使其溶解。將反應容器氮氣置換後，在105℃下使其反應24小時，得到聚合物溶液。該聚合物溶液即使冷卻至室溫也不會產生白濁等，對丙二醇單甲醚的溶解性良好。進行GPC分析的結果，所得到的溶液中的聚合物，以標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量為8000。本合成例所得到的聚合物具有由下述式(1a)、(2a)及(3a)所表示的結構單元。

【0139】

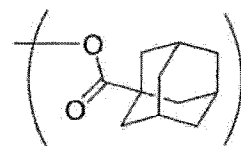
【化76】



(1a)



(2a)



(3a)

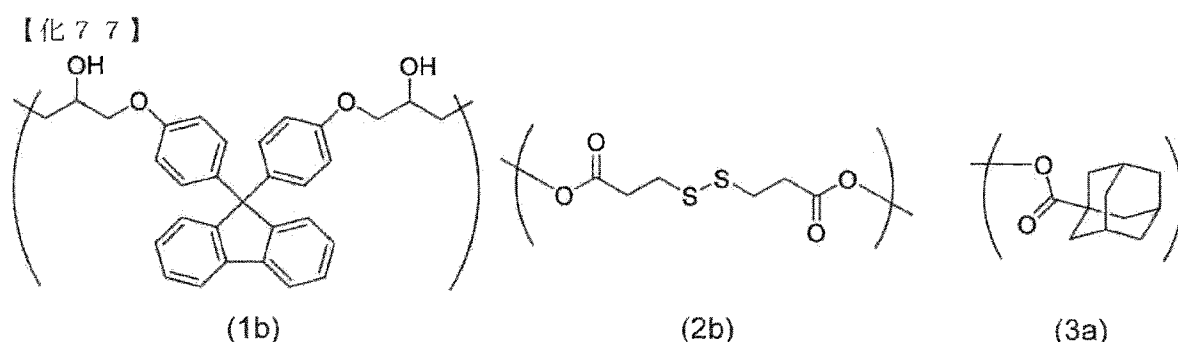
【0140】

<合成例 2>

在反應容器中，將9,9-雙(4-縮水甘油氧基苯基)蒽(大阪瓦斯化學股份有限公司製，商品名：Ogso1 PG)10.00g、3,3'-二硫代二丙酸(堺化學工業股份有限公司製，商品

名：DTDPA)5.32g、金剛烷羧酸(東京化成工業股份有限公司製)1.16g及四丁基溴化鎘(ACROSS公司製)0.25g加入丙二醇單甲醚35.58g，使其溶解。將反應容器氮氣置換後，在105℃下使其反應24小時，得到聚合物溶液。該聚合物溶液即使冷卻至室溫也不會產生白濁等，對丙二醇單甲醚的溶解性良好。進行GPC分析的結果，所得到的溶液中的聚合物，以標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量為9000。本合成例所得到的聚合物具有由下述式(1b)、(2b)及(3a)所表示的結構單元。

【0141】



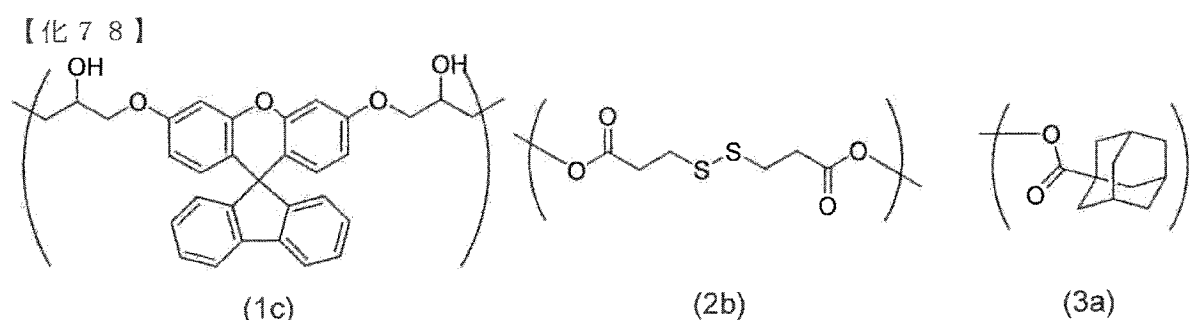
【0142】

<合成例3>

在反應容器中，將3',6'-雙(2-環氧乙烷基甲氧基)螺[9H-蒽-9,9'-[9H]咕噸](田岡化學工業股份有限公司製，商品名：TBIS-RXG)5.00g、3,3'-二硫代二丙酸(堺化學工業股份有限公司製，商品名：DTDPA)1.82g、金剛烷羧酸(東京化成工業股份有限公司製)0.55g及四丁基溴化鎘(ACROSS公司製)0.25g加入丙二醇單甲醚30.00g中，使其溶解。將反應容器氮氣置換後，在105℃下使其反應24小

時，得到聚合物溶液。該聚合物溶液即使冷卻至室溫也不會產生白濁等，對丙二醇單甲醚的溶解性良好。進行GPC分析的結果，所得到的溶液中的聚合物，以標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量為8000。本合成例所得到的聚合物具有由下述式(1c)、(2b)及(3a)所表示的結構單元。

【0143】



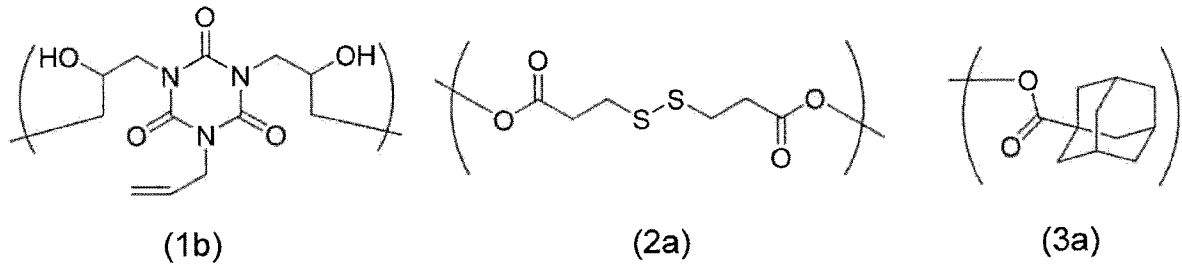
【0144】

<比較合成例1>

在反應容器中，將異三聚氰酸單烯丙基二縮水甘油基酯(四國化成工業股份有限公司製)3.00g、3,3'-二硫代二丙酸(堺化學工業股份有限公司製，商品名：DTDPA)1.91g、金剛烷羧酸(東京化成工業股份有限公司製)0.57及四丁基溴化鎘(ACROSS公司製)0.14g加入丙二醇單甲醚6.87g中，使其溶解。將反應容器氮氣置換後，在105℃下使其反應8小時，得到聚合物溶液。該聚合物溶液即使冷卻至室溫也不會產生白濁等，對丙二醇單甲醚的溶解性良好。進行GPC分析的結果，所得到的溶液中的聚合物，以標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量為5000。本合成例所得到的聚合物，具有由下述式(1b)、(2a)及(3a)所表示的結構單元。

【 0145】

【化 7 9】



【 0146】

<實施例 1>

在上述合成例 1 所得到的聚合物溶液 0.43g (固體成分：16.4 重量%) 中加入四甲氧甲基甘脲 (日本 Cytec Industries 股份有限公司製) 0.02g、苯酚磺酸吡啶鎊 0.003g、丙二醇單甲醚 44.5g 及丙二醇單甲醚醋酸酯 4.99g，使其溶解。然後，使用孔徑 0.05 μ m 的聚乙烯製微過濾器來過濾，製成微影用阻劑下層膜形成用組成物。

【 0147】

<實施例 2>

在上述合成例 2 所得到的聚合物溶液 0.47g (固體成分：17.8 重量%) 中加入四甲氧甲基甘脲 (日本 Cytec Industries 股份有限公司製) 0.02g、苯酚磺酸吡啶鎊 0.003g、丙二醇單甲醚 44.6g 及丙二醇單甲醚醋酸酯 4.99g，使其溶解。然後，使用孔徑 0.05 μ m 的聚乙烯製微過濾器來過濾，製成微影用阻劑下層膜形成用組成物。

【 0148】

<實施例 3>

在上述合成例3所得到的聚合物溶液0.47g(固體成分：18.3重量%)中加入四甲氧甲基甘脲(日本Cytec Industries股份有限公司製)0.02g、苯酚磺酸吡啶鎊0.003g、丙二醇單甲醚44.6g及丙二醇單甲醚醋酸酯4.99g，使其溶解。然後，使用孔徑0.05 μ m的聚乙烯製微過濾器來過濾，製成微影用阻劑下層膜形成用組成物。

【0149】

<比較例1>

在上述比較合成例1所得到的聚合物溶液0.47g(固體成分：18.0重量%)中加入四甲氧甲基甘脲(日本Cytec Industries股份有限公司製)0.02g、苯酚磺酸吡啶鎊0.003g、丙二醇單甲醚44.6g及丙二醇單甲醚醋酸酯4.99g，使其溶解。然後，使用孔徑0.05 μ m的聚乙烯製微過濾器來過濾，製成微影用阻劑下層膜形成用組成物。

【0150】

[對光阻溶劑的溶出測試]

藉由旋塗機分別將實施例1、實施例2、實施例3及比較例1的各阻劑下層膜形成用組成物塗佈於半導體基板的矽晶圓上。將該矽晶圓配置於熱板上，以205 $^{\circ}$ C烘烤1分鐘，形成阻劑下層膜(膜厚5nm)。將這些阻劑下層膜分別浸漬於使用於光阻的溶劑乳酸乙酯及丙二醇單甲醚，確認不溶於這些溶劑。

【0151】

[利用電子束描繪裝置形成正型阻劑圖案]

使用旋塗機分別將實施例 1、實施例 2、實施例 3 及比較例 1 的阻劑下層膜形成用組成物塗佈於矽晶圓上。將該矽晶圓在熱板上以 205℃ 烘烤 60 秒鐘，而得到膜厚 5nm 的阻劑下層膜。在該阻劑下層膜上旋轉塗佈 EUV 用正型阻劑溶液(含有甲基丙烯酸聚合物)，在 130℃ 下加熱 60 秒鐘，形成 EUV 阻劑膜。對於該阻劑膜，使用電子束描繪裝置(ELS-G130)，以既定條件曝光。曝光後，以 100℃ 進行烘烤(PEB)60 秒鐘，在冷卻板上冷卻至室溫，以鹼顯像液(2.38%TMAH)顯像之後，形成臨界尺寸 25nm/50nm 間距的線寬與間距阻劑圖案。阻劑圖案的測長是使用掃描式電子顯微鏡(日立 HighTechnologies 股份有限公司製，CG4100)。將上述阻劑圖案的形成之中臨界尺寸 25nm 的 LWR 加以比較。將結果揭示於表 1。

【 0152 】

[表 1]

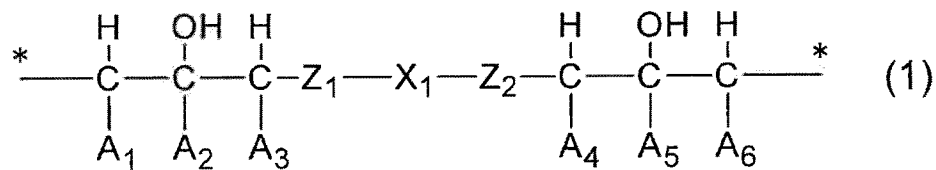
	臨界尺寸 25nm 的 LWR
實施例 1	3.44nm
實施例 2	3.42nm
實施例 3	3.42nm
比較例 1	3.56nm

【 0153 】 實施例 1、實施例 2 及實施例 3 之中，任一者與比較例 1 作比較，皆表現出較良好的 LWR。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物，其含有：包含萸構造的聚合物及溶劑。

【請求項2】如請求項1之EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物，其中前述聚合物包含由下述式(1)所表示的部分構造，



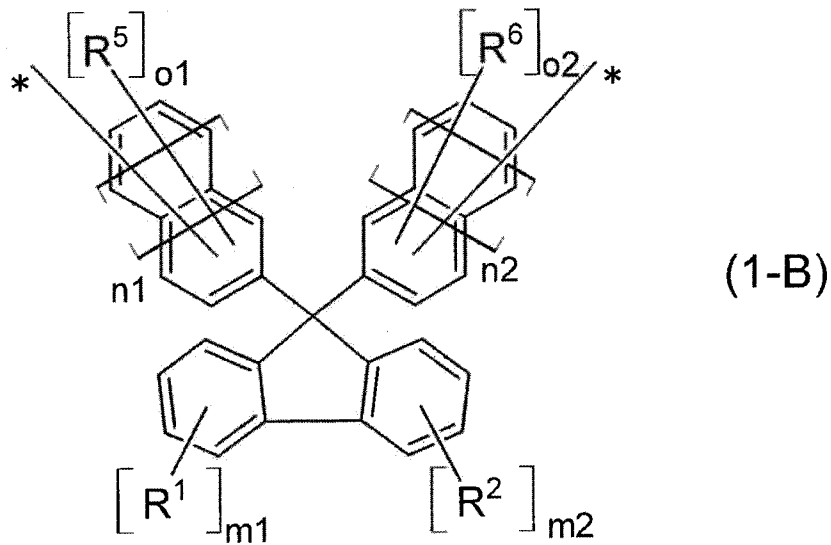
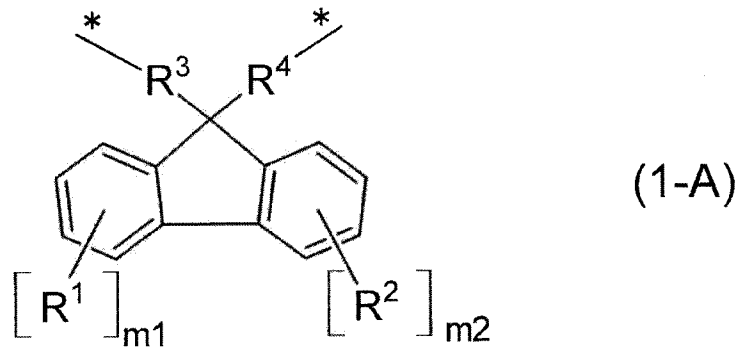
(式(1)中， X_1 表示具有萸構造的二價有機基，

Z_1 及 Z_2 各自獨立地表示單鍵、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 或 $-\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m}-\text{O}-$ (m 表示1~6之整數)，

A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 及 A_6 各自獨立地表示氫原子、甲基或乙基，

*表示鍵結鍵)。

【請求項3】如請求項2之EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物，其中前述式(1)中的 X_1 表示由下述式(1-A)或(1-B)所表示的二價有機基，



(式(1-A)及(1-B)中， R^1 、 R^2 、 R^5 及 R^6 各自獨立地表示經基、碳原子數1~6之醯基、碳原子數1~6之烷氧基、碳原子數1~6之烷氧羰基、碳原子數1~10之烷基、碳原子數6~20之芳基、碳原子數2~20之烯基或碳原子數2~10之炔基，上述醯基、烷氧基、烷氧羰基、烷基、芳基、烯基及炔基可具有一個或多個選自由胺基、硝基、氰基、經基、縮水甘油基及羧基所成的群組之基，

R^3 及 R^4 各自獨立地表示單鍵或碳原子數1~10之伸烷基，

m_1 及 m_2 各自獨立地表示0~4之整數，

n_1 及 n_2 各自獨立地表示0或1，

n_1 為 0 時， o_1 表示 0~4 之整數， n_1 為 1 時， o_1 表示 0~6 之整數，

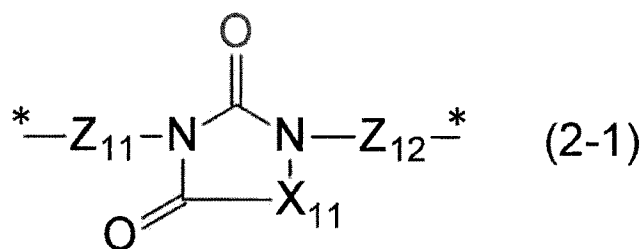
n_2 為 0 時， o_2 表示 0~4 之整數， n_2 為 1 時， o_2 表示 0~6 之整數，

$R^1 \sim R^6$ 分別有多個時，多個 $R^1 \sim R^6$ 分別可相同或不同，

一個 R^5 與一個 R^6 可一起形成 -O- 鍵結，

* 表示鍵結鍵)。

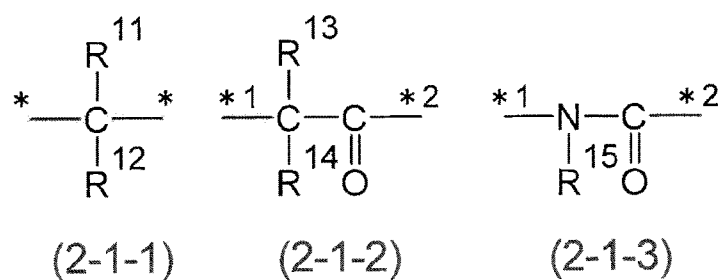
【請求項 4】如請求項 2 之 EB 或 EUV 微影用阻劑下層膜形成用組成物，其中前述聚合物進一步包含由下述式 (2-1) 所表示的部分構造及由下述式 (2-2) 所表示的部分構造的至少任一者，



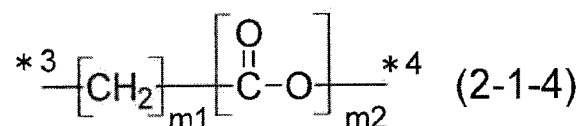
(式 (2-1) 中， X_{11} 表示由下述式 (2-1-1)~(2-1-3) 之任一者所表示之基，

Z_{11} 及 Z_{12} 各自獨立地表示單鍵或由下述式 (2-1-4) 所表示的二價基，

式 (2-2) 中， Q_1 表示單鍵或二價有機基， p_1 及 p_2 各自獨立地表示 0 或 1，



(式(2-1-1)~(2-1-3)中， $R^{11} \sim R^{15}$ 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，該苯基可經選自由碳原子數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之烷硫基所成的群組中的至少一種一價基取代， R^{11} 與 R^{12} 可互相結合形成碳原子數3~6之環， R^{13} 與 R^{14} 可互相結合形成碳原子數3~6之環，*表示鍵結鍵，*1表示鍵結於碳原子的鍵結鍵，*2表示鍵結於氮原子的鍵結鍵)



(式(2-1-4)中， $m1$ 表示1~4之整數， $m2$ 表示0或1，*3表示鍵結於氮原子的鍵結鍵，*4表示鍵結鍵)。

【請求項5】如請求項1之EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物，其中進一步含有交聯劑。

【請求項6】如請求項1之EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物，其中進一步含有硬化觸媒。

【請求項7】如請求項1之EB或EUV微影用阻劑下層膜

形成用組成物，其係使用於膜厚為10nm以下的EB或EUV微影用阻劑下層膜的形成。

【請求項8】一種EB或EUV微影用阻劑下層膜，其係如請求項1~7中任一項之EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物的硬化物。

【請求項9】一種半導體加工用基板，其具備：
半導體基板，及
如請求項8之EB或EUV微影用阻劑下層膜。

【請求項10】一種半導體元件的製造方法，其包含：
在半導體基板上，使用如請求項1~7中任一項之EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物形成阻劑下層膜的步驟；及
在前述阻劑下層膜上形成阻劑膜的步驟。

【請求項11】一種圖案形成方法，其包含：
在半導體基板上，使用如請求項1~7中任一項之EB或EUV微影用阻劑下層膜形成用組成物形成阻劑下層膜的步驟；

在前述阻劑下層膜上形成阻劑膜的步驟；
對前述阻劑膜照射EB或EUV，接下來讓前述阻劑膜顯像，得到阻劑圖案的步驟；及
將前述阻劑圖案使用為光罩，蝕刻前述阻劑下層膜的步驟。