



(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 202240295 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：111110093

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 18 日

(51)Int. Cl.：

*G03F7/004 (2006.01)**G03F7/039 (2006.01)**G03F7/09 (2006.01)**G03F7/11 (2006.01)**G03F7/16 (2006.01)**G03F7/20 (2006.01)**G03F7/30 (2006.01)**G03F7/32 (2006.01)**G03F7/38 (2006.01)**H01L21/027 (2006.01)*

(30)優先權：2021/03/26 日本

2021-053250

2021/11/26 日本

2021-192296

(71)申請人：日商 J S R 股份有限公司 (日本) JSR CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：丸山研 MARUYAMA, KEN (JP)；安陪毅由 ABE, TAKAYOSHI (JP)；酒井一憲

SAKAI, KAZUNORI (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 59 頁

(54)名稱

半導體基板的製造方法及抗蝕劑底層膜形成用組成物

(57)摘要

本發明的目的在於提供一種圖案矩形性優異的半導體基板的製造方法及抗蝕劑底層膜形成用組成物。一種半導體基板的製造方法，包括：於基板上直接或間接地塗敷抗蝕劑底層膜形成用組成物的步驟；於藉由所述抗蝕劑底層膜形成用組成物塗敷步驟而形成的抗蝕劑底層膜上形成含金屬的抗蝕劑膜的步驟；對所述含金屬的抗蝕劑膜進行曝光的步驟；準備顯影液的步驟；以及利用所述顯影液將所述經曝光的含金屬的抗蝕劑膜的曝光部溶解來形成抗蝕劑圖案的步驟。

【發明摘要】

【中文發明名稱】半導體基板的製造方法及抗蝕劑底層膜形成用組成物

【中文】

本發明的目的在於提供一種圖案矩形性優異的半導體基板的製造方法及抗蝕劑底層膜形成用組成物。一種半導體基板的製造方法，包括：於基板上直接或間接地塗敷抗蝕劑底層膜形成用組成物的步驟；於藉由所述抗蝕劑底層膜形成用組成物塗敷步驟而形成的抗蝕劑底層膜上形成含金屬的抗蝕劑膜的步驟；對所述含金屬的抗蝕劑膜進行曝光的步驟；準備顯影液的步驟；以及利用所述顯影液將所述經曝光的含金屬的抗蝕劑膜的曝光部溶解來形成抗蝕劑圖案的步驟。

【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】半導體基板的製造方法及抗蝕劑底層膜形成用組成物

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種半導體基板的製造方法及抗蝕劑底層膜形成用組成物。

【先前技術】

【0002】 利用微影法進行的微細加工中所使用的通常的圖案形成方法中，利用遠紫外線（例如 ArF 準分子雷射光、KrF 準分子雷射光等）、極紫外線（EUV（Extreme Ultraviolet））等電磁波或電子束等帶電粒子束等對藉由抗蝕劑膜形成用感放射線性組成物而形成的抗蝕劑膜進行曝光，從而於曝光部產生酸。然後，藉由將該酸作為觸媒的化學反應，而於曝光部及未曝光部使對於顯影液的溶解速度產生差，從而於基板上形成圖案。所形成的圖案可用作基板加工中的遮罩等。對於所述圖案形成方法，隨著加工技術的微細化而要求提高抗蝕劑性能。針對該要求，對抗蝕劑膜形成用感放射線性組成物中所使用的有機聚合物、酸產生劑、其他成分的種類、分子結構等進行了研究，進而對其組合亦進行了詳細研究（參照日本專利特開 2000-298347 號公報）。另外，亦研究了使用含金屬的化合物來代替有機聚合物。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 [專利文獻 1]日本專利特開 2000-298347 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】 於使用所述含金屬的化合物而形成的抗蝕劑圖案中，有時產生抗蝕劑圖案的塌陷或抗蝕劑膜底部處的圖案的下擺。

【0005】 本發明的目的在於提供一種抑制抗蝕劑圖案的塌陷或抗蝕劑膜底部處的圖案的下擺且抗蝕劑圖案矩形性優異的半導體基板的製造方法。

[解決課題之手段]

【0006】 本發明於一實施方式中是有關於一種半導體基板的製造方法，其包括：

於基板上直接或間接地塗敷抗蝕劑底層膜形成用組成物的步驟；

於藉由所述抗蝕劑底層膜形成用組成物塗敷步驟而形成的抗蝕劑底層膜上形成含金屬的抗蝕劑膜的步驟；

對所述含金屬的抗蝕劑膜進行曝光的步驟；

準備顯影液的步驟；以及

利用所述顯影液將所述經曝光的含金屬的抗蝕劑膜的曝光部溶解來形成抗蝕劑圖案的步驟。

【0007】 本發明於另一實施方式中是有關於一種抗蝕劑底層膜形成用組成物，其被用於半導體基板的製造方法中，所述半導體

基板的製造方法包括：

於基板上直接或間接地塗敷抗蝕劑底層膜形成用組成物的步驟；

於藉由所述抗蝕劑底層膜形成用組成物塗敷步驟而形成的抗蝕劑底層膜上形成含金屬的抗蝕劑膜的步驟；

對所述含金屬的抗蝕劑膜進行曝光的步驟；

準備顯影液的步驟；以及

利用所述顯影液將所述經曝光的含金屬的抗蝕劑膜的曝光部溶解來形成抗蝕劑圖案的步驟，並且所述抗蝕劑底層膜形成用組成物含有

選自由熱酸產生成分、含酸基的成分、光鹼產生劑及含鹼的成分所組成的群組中的至少一種；及

溶媒。

[發明的效果]

【0008】 根據該半導體基板的製造方法，由於使用能夠形成抗蝕劑圖案矩形性優異的抗蝕劑底層膜的抗蝕劑底層膜形成用組成物，因此可有效率地製造具有良好的圖案形狀的半導體基板。根據該抗蝕劑底層膜形成用組成物，由於能夠形成抗蝕劑圖案矩形性優異的抗蝕劑底層膜，因此可有效率地製造具有良好的圖案形狀的半導體基板。因此，該半導體基板的製造方法及抗蝕劑底層膜形成用組成物可適宜地用於今後預計進一步進行微細化的半導體元件的製造等。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0009】 以下，對本發明的各實施方式的半導體基板的製造方法及抗蝕劑底層膜形成用組成物進行詳細說明。

【0010】 《半導體基板的製造方法》

該半導體基板的製造方法包括：於基板上直接或間接地塗敷抗蝕劑底層膜形成用組成物的步驟（以下，亦稱為「抗蝕劑底層膜形成用組成物塗敷步驟」）；於藉由所述抗蝕劑底層膜形成用組成物塗敷步驟而形成的抗蝕劑底層膜上形成含金屬的抗蝕劑膜的步驟（以下，亦稱為「含金屬的抗蝕劑膜形成步驟」）；對藉由所述含金屬的抗蝕劑膜形成步驟而形成的含金屬的抗蝕劑膜進行曝光的步驟（以下，亦稱為「曝光步驟」）；準備顯影液的步驟（以下，亦稱為「顯影液準備步驟」）；以及利用所述顯影液將所述經曝光的含金屬的抗蝕劑膜的曝光部溶解來形成抗蝕劑圖案的步驟（以下，亦稱為「抗蝕劑圖案形成步驟」）。再者，顯影液準備步驟若為抗蝕劑圖案形成步驟之前，則可於任何階段進行。

【0011】 以下，對該半導體基板的製造方法的各步驟進行說明。

【0012】 [抗蝕劑底層膜形成用組成物塗敷步驟]

本步驟中，於基板上直接或間接地塗敷抗蝕劑底層膜形成用組成物。作為抗蝕劑底層膜形成用組成物的塗敷方法，並無特別限定，例如可利用旋轉塗敷、流延塗敷、輥塗敷等適當的方法來

實施。藉此可形成塗敷膜，因產生抗蝕劑底層膜形成用組成物中的溶媒的揮發等而可形成抗蝕劑底層膜。再者，關於抗蝕劑底層膜形成用組成物，將於下文敘述。

【0013】 其次，對藉由所述塗敷而形成的塗敷膜進行加熱。藉由塗敷膜的加熱而可促進抗蝕劑底層膜的形成。更詳細而言，藉由塗敷膜的加熱而可促進抗蝕劑底層膜形成用組成物中的溶媒的揮發等。

【0014】 所述塗敷膜的加熱可於大氣環境下進行，亦可於氮氣環境下進行。作為加熱溫度的下限，較佳為 100℃，更佳為 150℃，進而佳為 200℃。作為所述加熱溫度的上限，較佳為 400℃，更佳為 350℃，進而佳為 280℃。作為加熱時的時間的下限，較佳為 15 秒，更佳為 30 秒。作為所述時間的上限，較佳為 1,200 秒，更佳為 600 秒。

【0015】 作為所形成的抗蝕劑底層膜的平均厚度的下限，較佳為 0.5 nm，更佳為 1 nm，進而佳為 2 nm。作為所述平均厚度的上限，較佳為 50 nm，更佳為 20 nm，進而佳為 10 nm，特佳為 7 nm。再者，平均厚度的測定方法基於實施例的記載。

【0016】 [含金屬的抗蝕劑膜形成步驟]

本步驟中，於藉由所述抗蝕劑底層膜形成用組成物塗敷步驟而形成的抗蝕劑底層膜上形成含金屬的抗蝕劑膜。

【0017】 含金屬的抗蝕劑膜可藉由使金屬化合物堆積於所述抗蝕劑底層膜上來形成。

【0018】 金屬化合物於所述抗蝕劑底層膜上的堆積可藉由利用化學蒸鍍（化學氣相沈積（Chemical Vapor Deposition，CVD））或原子層蒸鍍（原子層沈積（Atomic Layer Deposition，ALD））進行的蒸鍍來執行。蒸鍍可藉由電漿增強（Plasma Enhanced，PE）CVD 或電漿增強（PE）ALD 來執行。

【0019】 利用 ALD 的蒸鍍溫度可為 $50^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 。利用 ALD 的蒸鍍壓力可為 $100 \text{ mTorr} \sim 6000 \text{ mTorr}$ 。利用 ALD 的金屬化合物的流量可為 $0.01 \text{ ccm} \sim 10 \text{ ccm}$ ，氣體流量（ CO_2 、 CO 、 Ar 、 N_2 ）可為 $100 \text{ sccm} \sim 10000 \text{ sccm}$ 。利用 ALD 的電漿功率可為使用高頻電漿（例如， 13.56 MHz 、 27.1 MHz 或較其更高的頻率）每 300 mm 晶圓站 $200 \text{ W} \sim 1000 \text{ W}$ 。

【0020】 適合於利用 CVD 進行的蒸鍍的處理條件可列舉：約 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ （例如， 350°C ）的蒸鍍溫度、未滿 6 Torr 的（例如，於 350°C 下維持為 $1.5 \text{ Torr} \sim 2.5 \text{ Torr}$ ）的反應器壓力、使用高頻電漿（例如， 13.56 MHz 以上）的每 300 mm 晶圓站 200 W 的電漿功率/偏壓、約 $100 \text{ ccm} \sim 500 \text{ ccm}$ 的金屬化合物流量及約 $1000 \text{ sccm} \sim 2000 \text{ sccm}$ 的 CO_2 流量。

【0021】 作為金屬化合物，可列舉：氯化三甲基錫、二氯化二甲基錫、三氯化甲基錫、三(二甲基胺基)甲基錫(IV)及(二甲基胺基)三甲基錫(IV)。

【0022】 含金屬的抗蝕劑膜較佳為含有有機錫氧化物。作為有機錫氧化物，例如可列舉鹵烷基錫、烷氧基烷基錫或醯胺烷基錫等

有機金屬的氧化物。

【0023】 [曝光步驟]

本步驟中，對藉由所述含金屬的抗蝕劑膜形成步驟而形成的含金屬的抗蝕劑膜進行曝光。藉由本步驟，於含金屬的抗蝕劑膜中的曝光部與未曝光部之間，於顯影液中的溶解性產生差異。更詳細而言，含金屬的抗蝕劑膜中的曝光部於顯影液中的溶解性提高。

【0024】 作為曝光中所使用的放射線，可根據所使用的含金屬的抗蝕劑膜的種類等而適當選擇。例如可列舉：可見光線、紫外線、遠紫外線、X 射線、 γ 射線等電磁波；電子束、分子束、離子束等粒子束等。該些中，較佳為遠紫外線，更佳為 KrF 準分子雷射光（波長 248 nm）、ArF 準分子雷射光（波長 193 nm）、F₂ 準分子雷射光（波長 157 nm）、Kr₂ 準分子雷射光（波長 147 nm）、ArKr 準分子雷射光（波長 134 nm）或極紫外線（波長 13.5 nm 等，亦稱為「EUV」），進而佳為 EUV。另外，曝光條件可根據所使用的含金屬的抗蝕劑膜的種類等而適當決定。

【0025】 EUV 曝光於含金屬的抗蝕劑膜的曝光部分中引起有機錫氧化物的二聚化反應。例如，作為有機錫氧化物的 CH₃Sn(SnO)₃ 藉由由 EUV 曝光引起的二聚化反應而可產生 Sn₂((SnO)₃)₂。

【0026】 另外，本步驟中，於所述曝光後，為了提高解析度、圖案輪廓、顯影性等抗蝕劑膜的性能，可進行曝光後烘烤（以下，亦稱為「PEB（Post Exposure Bake）」）。作為 PEB 溫度及 PEB 時

間，可根據所使用的含金屬的抗蝕劑膜的形成材料的種類等而適當決定。作為 PEB 溫度的下限，較佳為 50℃，更佳為 70℃。作為 PEB 溫度的上限，較佳為 500℃，更佳為 300℃。作為 PEB 時間的下限，較佳為 10 秒，更佳為 30 秒。作為 PEB 時間的上限，較佳為 600 秒，更佳為 300 秒。

【0027】 [顯影液準備步驟]

本步驟中，準備顯影液。作為顯影液，可列舉：水、醇系液體、醚系液體等，可將兩種以上組合使用。

【0028】 作為所述醇系液體，例如可列舉：

甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁醇、正戊醇、異戊醇、第二戊醇、第三戊醇、2-甲基戊醇、4-甲基-2-戊醇等單醇系液體等。

【0029】 作為所述醚系液體，例如可列舉：

乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇二甲醚、丙二醇單乙醚等多元醇部分醚系溶媒；乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯（propylene glycol monomethyl ether acetate，PGMEA）、丙二醇單乙醚乙酸酯等多元醇部分醚乙酸酯系液體等。

【0030】 作為顯影液，較佳為水、醇系液體，更佳為水、乙醇或該些的組合。

【0031】 另外，本步驟中，可進行加熱。作為加熱溫度的下限，較佳為 20℃，更佳為 30℃。作為加熱溫度的上限，較佳為 70℃，

更佳為 60℃。

【0032】 [抗蝕劑圖案形成步驟]

本步驟中，利用所述顯影液將所述經曝光的含金屬的抗蝕劑膜的曝光部溶解來形成抗蝕劑圖案。利用所述顯影液將含金屬的抗蝕劑膜中的有機錫氧化物的二聚化反應產物溶解，並對含金屬的抗蝕劑膜進行顯影。具體而言，利用所述顯影液將藉由由 EUV 曝光引起的二聚化反應而產生的 $\text{Sn}_2((\text{SnO})_3)_2$ 溶解，並對含金屬的抗蝕劑膜進行顯影，從而形成抗蝕劑圖案。

【0033】 顯影液的溫度可根據所使用的含金屬的抗蝕劑膜的形成的材料的種類等而適當決定。作為顯影液的溫度的下限，較佳為 20℃，更佳為 30℃，進而佳為 40℃。作為顯影液的溫度的上限，較佳為 70℃，更佳為 60℃。作為顯影時間的下限，較佳為 10 秒，更佳為 30 秒。作為顯影時間的上限，較佳為 600 秒，更佳為 300 秒。

【0034】 本步驟中，亦可於利用所述顯影液將所述經曝光的含金屬的抗蝕劑膜的曝光部溶解後，進行清洗及/或乾燥。

【0035】 [蝕刻步驟]

本步驟中，進行以所述抗蝕劑圖案為遮罩的蝕刻。作為蝕刻的次數，可為一次，亦可為多次，即可以藉由蝕刻而獲得的圖案為遮罩來依序進行蝕刻。作為蝕刻的方法，可列舉乾式蝕刻、濕式蝕刻等。藉由所述蝕刻而可獲得具有既定的圖案的半導體基板。

【0036】 作為乾式蝕刻，例如可使用公知的乾式蝕刻裝置來進

行。作為乾式蝕刻中使用的蝕刻氣體，可根據遮罩圖案、被蝕刻的膜的元素組成等而適當選擇，例如可列舉： CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 等氟系氣體； Cl_2 、 BCl_3 等氯系氣體； O_2 、 O_3 、 H_2O 等氧系氣體； H_2 、 NH_3 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_4 、 C_3H_6 、 C_3H_8 、 HF 、 HI 、 HBr 、 HCl 、 NO 、 NH_3 、 BCl_3 等還原性氣體； He 、 N_2 、 Ar 等惰性氣體等。該些氣體亦可混合使用。

【0037】 《抗蝕劑底層膜形成用組成物》

該抗蝕劑底層膜形成用組成物被用於半導體基板的製造方法中，所述半導體基板的製造方法包括：於基板上直接或間接地塗敷抗蝕劑底層膜形成用組成物的步驟；於藉由所述抗蝕劑底層膜形成用組成物塗敷步驟而形成的抗蝕劑底層膜上形成含金屬的抗蝕劑膜的步驟；對所述含金屬的抗蝕劑膜進行曝光的步驟；準備顯影液的步驟；以及利用所述顯影液將所述經曝光的含金屬的抗蝕劑膜的曝光部溶解來形成抗蝕劑圖案的步驟。各步驟的詳細情況可適宜地採用所述半導體基板的製造方法的步驟。該抗蝕劑底層膜形成用組成物含有選自由[A]酸產生成分、[B]含酸基的成分、[C1]光鹼產生劑及[C2]含鹼的成分所組成的群組中的至少一種；及[E]溶媒。

【0038】 （[A]酸產生成分）

作為[A]酸產生成分，可列舉：熱酸產生劑（以下，亦稱為[A1]熱酸產生劑）、熱酸產生聚合物（以下，亦稱為[A2]熱酸產生聚合物）、光酸產生劑（以下，亦稱為[A3]光酸產生劑）。[A]酸產生成

分可單獨使用一種或將兩種以上組合使用。

【0039】 〔[A1]熱酸產生劑〕

[A1]熱酸產生劑為藉由熱的作用而產生具有磺基、羧基、膦醯基、磷酸基、硫酸基、磺醯胺基、磺醯亞胺基、 $-\text{CR}^{\text{F}1}\text{R}^{\text{F}2}\text{OH}$ ($\text{R}^{\text{F}1}$ 為氟原子或氟化烷基； $\text{R}^{\text{F}2}$ 為氫原子、氟原子或氟化烷基) 或該些的組合即酸基(以下，亦稱為「酸基(a)」)的成分的低分子化合物的成分。

【0040】 作為自[A1]熱酸產生劑產生的成分，較佳為磺酸，更佳為碳數 1~10 的氟化烷基磺酸及具有脂環結構的磺酸，進而佳為全氟烷基磺酸及 10-樟腦磺酸，特佳為三氟甲磺酸、九氟丁磺酸及 10-樟腦磺酸。

【0041】 作為[A1]熱酸產生劑，例如可列舉：銹鹽化合物等鎘鹽化合物、有機磺酸烷基酯、2,4,4,6-四溴環己二烯酮、安息香甲苯磺酸酯、2-硝基苄基甲苯磺酸酯等。

【0042】 作為銹鹽化合物，例如可列舉三氟甲磺酸酯、九氟正丁磺酸酯、10-樟腦磺酸酯、萘磺酸酯、正十二烷基苯磺酸酯、萘磺酸酯等的陰離子、與二苯基銹、雙(4-第三丁基苯基)銹等銹陽離子的鹽化合物等。

【0043】 作為[A1]熱酸產生劑，較佳為鎘鹽化合物，更佳為銹鹽化合物，進而佳為雙(4-第三丁基苯基)銹三氟甲磺酸鹽、雙(4-第三丁基苯基)銹九氟正丁磺酸鹽及雙(4-第三丁基苯基)銹 10-樟腦磺酸鹽。

【0044】 於該抗蝕劑底層膜形成用組成物含有[A1]熱酸產生劑的情況下，於底層膜形成用組成物中的溶媒以外的成分中，作為[A1]熱酸產生劑的含有比例的下限，較佳為 0.1 質量%，更佳為 1 質量%，進而佳為 2 質量%。另外，作為所述含有比例的上限，較佳為 20 質量%，更佳為 15 質量%，進而佳為 12 質量%，特佳為 10 質量%。

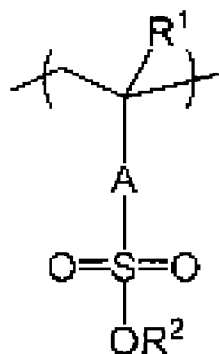
【0045】 〔[A2]熱酸產生聚合物〕

[A2]熱酸產生聚合物為藉由熱的作用而產生具有酸基（a）的成分的有機聚合物。自[A2]熱酸產生聚合物產生的成分可為具有酸基（a）的低分子化合物，亦可為具有酸基（a）的有機聚合物，較佳為具有酸基（a）的有機聚合物。

【0046】 作為[A2]熱酸產生聚合物的 M_w 的下限，較佳為 1,600，更佳為 2,000，進而佳為 2,500。作為所述 M_w 的上限，較佳為 50,000，更佳為 30,000，進而佳為 15,000。

【0047】 作為[A2]熱酸產生聚合物，例如可列舉具有一個或多個併入有[A1]熱酸產生劑的結構單元的聚合物等，較佳為具有烷氧基磺醯基的結構單元。作為烷氧基磺醯基，例如可列舉碳數 1~20 的烷氧基磺醯基等，較佳為乙氧基磺醯基。作為包含烷氧基磺醯基的結構單元，較佳為包含經烷氧基磺醯基取代的芳香環的苯乙炔系結構單元，更佳為下述式所表示的結構單元。再者，[A2]熱酸產生聚合物亦可具有併入有[A1]熱酸產生劑的結構單元以外的其他結構單元。

【0048】 [化 1]



【0049】 所述式中， R^1 為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。 A 為單鍵、碳數 1~10 的伸烷基、碳數 4~20 的伸環烷基、碳數 6~20 的伸芳基或包含該些的組合的二價烴基。 R^2 為碳數 1~20 的烷基。

【0050】 作為構成[A2]熱酸產生聚合物的所有結構單元中的併入有[A1]熱酸產生劑的結構單元的含有比例的下限，較佳為 1 莫耳%，更佳為 5 莫耳%。作為所述結構單元的含有比例的上限，較佳為 80 莫耳%，更佳為 60 莫耳%。

【0051】 [A2]熱酸產生聚合物亦可具有併入有[A1]熱酸產生劑的結構單元以外的其他結構單元。作為所述結構單元，並無特別限定，例如可列舉與構成後述的[D1]有機聚合物中的各樹脂的結構單元相同者等。

【0052】 作為構成[A2]熱酸產生聚合物的所有結構單元中的所述其他結構單元的含有比例的下限，較佳為 5 莫耳%，更佳為 10

莫耳%。作為所述結構單元的含有比例的上限，較佳為 80 莫耳%，更佳為 50 莫耳%。

【0053】 於該抗蝕劑底層膜形成用組成物含有[A2]熱酸產生聚合物的情況下，於底層膜形成用組成物中的溶媒以外的成分中，作為[A2]熱酸產生聚合物的含有比例的下限，較佳為 80 質量%，更佳為 90 質量%，進而佳為 95 質量%。另外，作為所述含有比例的上限，可為 100 質量%。

【0054】 （[A3]光酸產生劑）

[A3]光酸產生劑為藉由放射線的作用而產生酸的成分。[A3]光酸產生劑可單獨使用一種或將兩種以上組合使用。

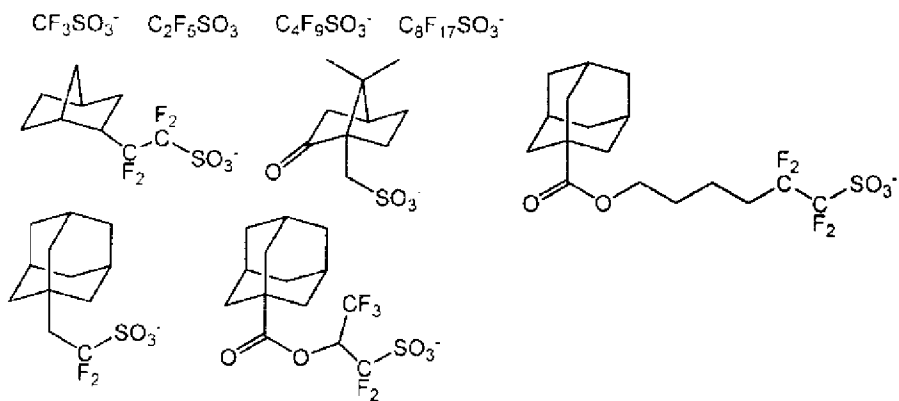
【0055】 作為自[A3]光酸產生劑產生的酸，較佳為磺酸，更佳為碳數 1～10 的氟化烷基磺酸及具有脂環結構的磺酸，進而佳為全氟烷基磺酸及 10-樟腦磺酸，特佳為三氟甲磺酸、九氟丁磺酸及 10-樟腦磺酸。

【0056】 作為[A3]光酸產生劑，例如可列舉：鎢鹽化合物、N-磺醯氧基醯亞胺化合物、含鹵素的化合物、重氮酮化合物等。

【0057】 作為鎢鹽化合物，例如可列舉：鎢鹽、四氫噻吩鎢鹽、銨鹽、鎘鹽、重氮鎢鹽、吡啶鎢鹽等。

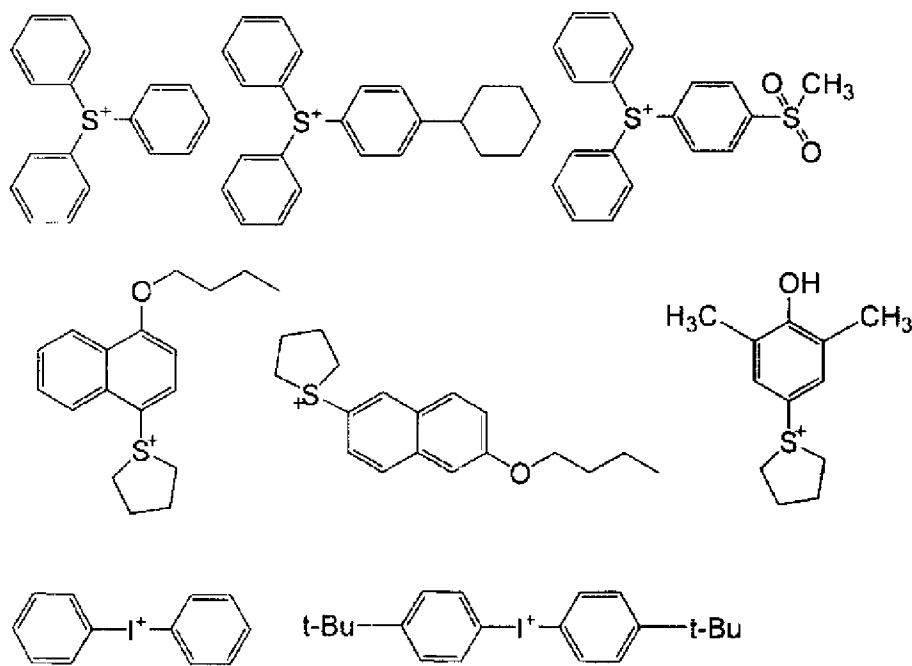
【0058】 作為所述鎢鹽化合物的陰離子，例如可列舉下述式所表示的陰離子等。

【0059】 [化 2]



【0060】 作為所述鎬鹽化合物的陽離子，例如可列舉下述式所表示的陽離子等。

【0061】 [化 3]

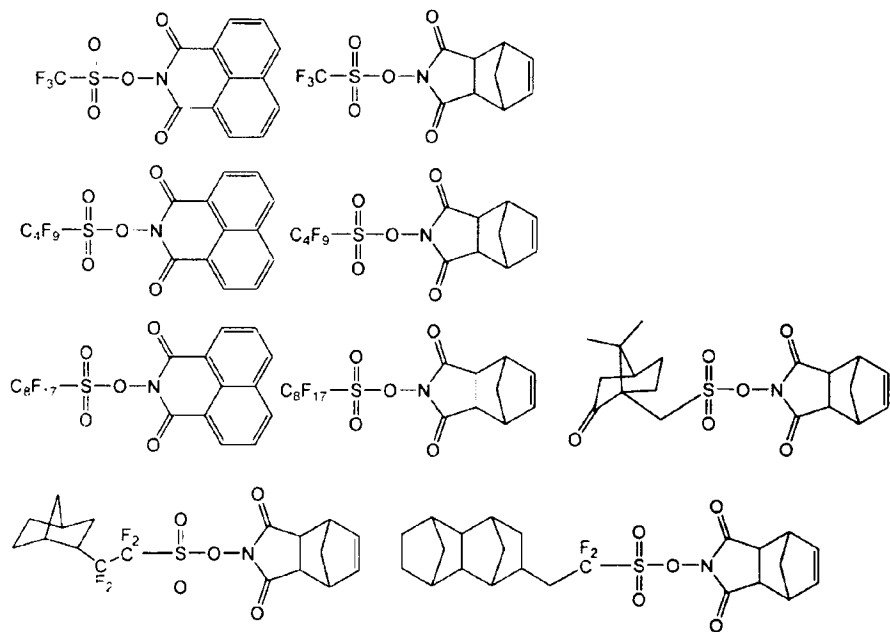


【0062】 作為鎬鹽化合物，可使用將所述陰離子與所述陽離子適當組合而成者等。

【0063】 作為 N-磺醯氧基醯亞胺化合物，例如可列舉下述式所表

示的化合物等。

【0064】 [化 4]



【0065】 作為[A3]光酸產生劑，較佳為鎢鹽化合物，更佳為鎢鹽，進而佳為三苯基鎢三氟甲磺酸鹽、三苯基鎢九氟丁磺酸鹽及三苯基鎢樟腦磺酸鹽。

【0066】 於該抗蝕劑底層膜形成用組成物含有[A3]光酸產生劑的情況下，於底層膜形成用組成物中的溶媒以外的成分中，作為[A3]光酸產生劑的含有比例的下限，較佳為 0.1 質量%，更佳為 1 質量%，進而佳為 2 質量%。另外，作為所述含有比例的上限，較佳為 20 質量%，更佳為 15 質量%，進而佳為 12 質量%，特佳為 10 質量%。

【0067】 （[B]含酸基的成分）

[B]含酸基的成分為[A]酸產生成分以外的成分，且是具有酸基（a）的成分。[B]含酸基的成分可為低分子化合物（以下，亦稱為[B1]含酸基的化合物），亦可為有機聚合物（以下，亦稱為[B2]含酸基的聚合物）。[B]含酸基的成分可單獨使用一種或將兩種以上組合使用。

【0068】 〔[B1]含酸基的化合物〕

[B1]含酸基的化合物為具有酸基（a）的低分子化合物。作為[B1]含酸基的化合物的具體例，例如可列舉與自所述[A1]熱酸產生劑產生的具有酸基（a）的成分相同者等。

【0069】 於該抗蝕劑底層膜形成用組成物含有[B1]含酸基的化合物的情況下，於底層膜形成用組成物中的溶媒以外的成分中，作為[B1]含酸基的化合物的含有比例的下限，較佳為 0.1 質量%，更佳為 1 質量%，進而佳為 2 質量%。另外，作為所述含有比例的上限，較佳為 20 質量%，更佳為 15 質量%，進而佳為 10 質量%，特佳為 8 質量%。

【0070】 〔[B2]含酸基的聚合物〕

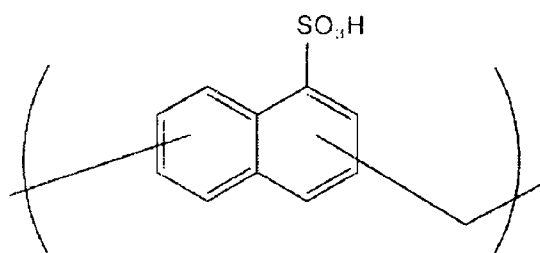
[B2]含酸基的聚合物為具有酸基（a）的有機聚合物。作為[B2]含酸基的聚合物，例如可列舉具有包含酸基（a）的結構單元的離子交換樹脂等。

【0071】 作為[B2]含酸基的聚合物的 M_w 的下限，較佳為 1,600，更佳為 2,000，進而佳為 2,500。另一方面，作為所述 M_w 的上限，較佳為 50,000，更佳為 30,000，進而佳為 15,000。

【0072】 作為離子交換樹脂，例如可列舉：苯乙烯系聚合物、(甲基)丙烯酸系聚合物、聚酯系聚合物、於纖維素、聚四氟乙烯等有機聚合物中導入酸基(a)而成的聚合物等。更具體而言，可列舉：將酚醛清漆系樹脂磺化而成的聚合物、將可溶酚醛系樹脂磺化而成的聚合物、將利用二乙烯基苯進行了交聯的苯乙烯系聚合物磺化而成的聚合物、將利用二乙烯基苯進行了交聯的(甲基)丙烯酸系聚合物羧基化而成的聚合物等。作為於離子交換樹脂中被磺化的酚醛清漆系樹脂及可溶酚醛系樹脂，例如可列舉與後述的[D1]有機聚合物中的酚醛清漆系樹脂及可溶酚醛系樹脂相同者等。

【0073】 作為包含酸基(a)的結構單元，較佳為於酚醛清漆系樹脂的結構單元中導入磺基而成者。作為此種結構單元，可列舉下述式所表示的結構單元。

【0074】 [化 5]



【0075】 作為構成[B2]含酸基的聚合物的所有結構單元中的包含酸基(a)的結構單元的含有比例的下限，較佳為 5 莫耳%，更佳為 10 莫耳%。另一方面，作為所述結構單元的含有比例的上限，

較佳為 80 莫耳%，更佳為 50 莫耳%。

【0076】 作為構成[B2]含酸基的聚合物的所有結構單元中的不含酸基（a）的結構單元的含有比例的下限，較佳為 5 莫耳%，更佳為 10 莫耳%。另一方面，作為所述結構單元的含有比例的上限，較佳為 80 莫耳%，更佳為 50 莫耳%。

【0077】 於該抗蝕劑底層膜形成用組成物含有[B2]含酸基的聚合物的情況下，於底層膜形成用組成物中的溶媒以外的成分中，作為[B2]含酸基的聚合物的含有比例的下限，較佳為 80 質量%，更佳為 90 質量%，進而佳為 95 質量%。另外，作為所述含有比例的上限，可為 100 質量%。

【0078】 （[C1]光鹼產生劑）

[C1]光鹼產生劑為藉由放射線的作用而產生鹼的成分。作為自[C1]光鹼產生劑產生的鹼，例如可列舉：一級胺、二級胺、三級胺等胺類等。[C1]光鹼產生劑可單獨使用一種或將兩種以上組合使用。

【0079】 作為[C1]光鹼產生劑，例如可列舉：鈷等的過渡金屬錯合物、鄰硝基苄基胺甲酸酯類、 α,α -二甲基-3,5-二甲氧基苄基胺甲酸酯類、醯氧基亞胺基類、苯乙酮系化合物等。

【0080】 作為鈷的過渡金屬錯合物，例如可列舉日本專利特開 2017-009673 號的段落[0198]中記載的化合物等。

【0081】 作為鄰硝基苄基胺甲酸酯類，例如可列舉：[[（2-硝基苄基）氧基]羰基]甲基胺、[[（2-硝基苄基）氧基]羰基]丙基胺、[[（2-硝

基苄基)氧基]羰基]己基胺、[[(2-硝基苄基)氧基]羰基]環己基胺、[[(2-硝基苄基)氧基]羰基]苯胺、[[(2-硝基苄基)氧基]羰基]哌啶、雙[[(2-硝基苄基)氧基]羰基]六亞甲基二胺、雙[[(2-硝基苄基)氧基]羰基]苯二胺、雙[[(2-硝基苄基)氧基]羰基]甲苯二胺、雙[[(2-硝基苄基)氧基]羰基]二胺基二苯基甲烷、雙[[(2-硝基苄基)氧基]羰基]哌嗪、[[(2,6-二硝基苄基)氧基]羰基]甲基胺、[[(2,6-二硝基苄基)氧基]羰基]丙基胺、[[(2,6-二硝基苄基)氧基]羰基]己基胺、[[(2,6-二硝基苄基)氧基]羰基]環己基胺、[[(2,6-二硝基苄基)氧基]羰基]苯胺、[[(2,6-二硝基苄基)氧基]羰基]哌啶、雙[[(2,6-二硝基苄基)氧基]羰基]六亞甲基二胺、雙[[(2,6-二硝基苄基)氧基]羰基]苯二胺、雙[[(2,6-二硝基苄基)氧基]羰基]甲苯二胺、雙[[(2,6-二硝基苄基)氧基]羰基]二胺基二苯基甲烷、雙[[(2,6-二硝基苄基)氧基]羰基]哌嗪等。

【0082】 作為 α,α -二甲基-3,5-二甲氧基苄基胺甲酸酯類，例如可列舉：[[(α,α -二甲基-3,5-二甲氧基苄基)氧基]羰基]甲基胺、[[(α,α -二甲基-3,5-二甲氧基苄基)氧基]羰基]丙基胺、[[(α,α -二甲基-3,5-二甲氧基苄基)氧基]羰基]己基胺、[[(α,α -二甲基-3,5-二甲氧基苄基)氧基]羰基]環己基胺、[[(α,α -二甲基-3,5-二甲氧基苄基)氧基]羰基]苯胺、[[(α,α -二甲基-3,5-二甲氧基苄基)氧基]羰基]哌啶、雙[[(α,α -二甲基-3,5-二甲氧基苄基)氧基]羰基]六亞甲基二胺、雙[[(α,α -二甲基-3,5-二甲氧基苄基)氧基]羰基]苯二胺、雙[[(α,α -二甲基-3,5-二甲氧基苄基)氧基]羰基]甲苯二胺、雙[[(α,α -二甲基-3,5-二甲氧基苄基)氧基]羰基]二胺基二苯基甲烷、雙[[(α,α -二甲基-3,5-二甲氧基苄基)氧基]羰基]哌嗪等。

氧基]羰基]二胺基二苯基甲烷、雙[[$(\alpha,\alpha$ -二甲基-3,5-二甲氧基苄基)氧基]羰基]哌嗪等。

【0083】 作為醯氧基亞胺基類，例如可列舉：丙醯基苯乙酮肟、丙醯基二苯甲酮肟、丙醯基丙酮肟、丁醯基苯乙酮肟、丁醯基二苯甲酮肟、丁醯基丙酮肟、己二醯基苯乙酮肟、己二醯基二苯甲酮肟、己二醯基丙酮肟、丙烯醯基苯乙酮肟、丙烯醯基二苯甲酮肟、丙烯醯基丙酮肟等。

【0084】 作為苯乙酮系化合物，例如可列舉 2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)丁烷-1-酮、2-二甲基胺基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-嗎啉-4-基-苯基)-丁烷-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮等具有 α -胺基酮結構的苯乙酮系化合物等。

【0085】 作為[C1]光鹼產生劑，除所述化合物例以外，例如亦可列舉：2-硝基苄基環己基胺甲酸酯、及 O-胺甲醯基羥基醯胺等。

【0086】 作為[C1]光鹼產生劑，較佳為苯乙酮系化合物及 2-硝基苄基環己基胺甲酸酯，更佳為具有 α -胺基酮結構的苯乙酮系化合物及 2-硝基苄基環己基胺甲酸酯，進而佳為 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)丁烷-1-酮。

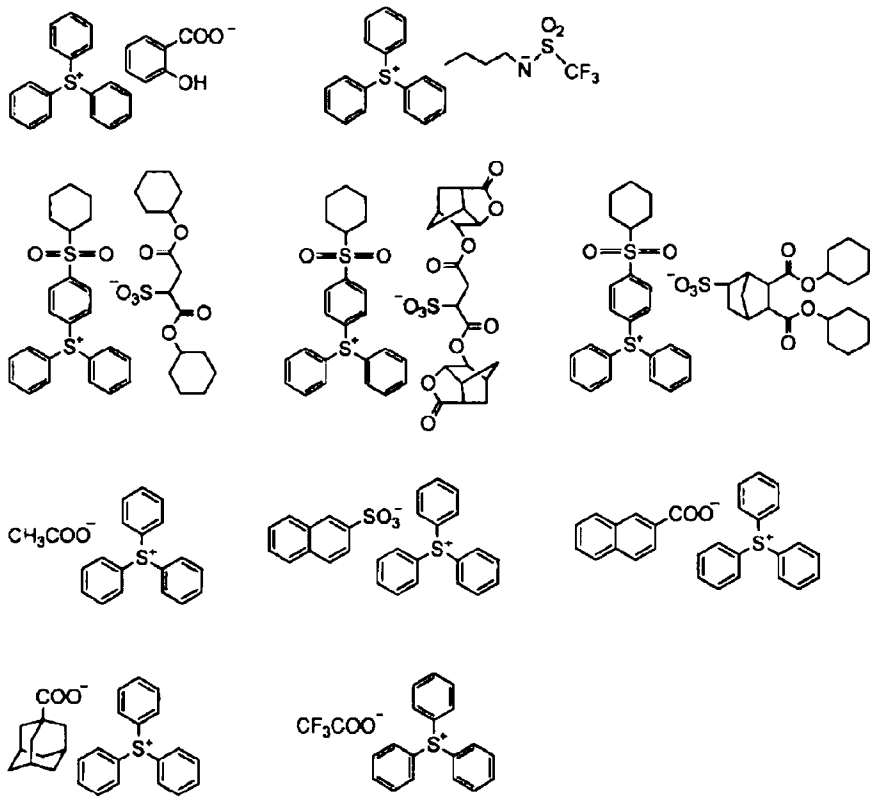
【0087】 （[C2]含鹼的成分）

作為[C2]含鹼的成分，可列舉銨鹽化合物等不藉由熱的作用而分解的銨鹽化合物、胺類等。

【0088】 作為銨鹽化合物，例如可列舉下述式所表示的化合物

等。

【0089】 [化 6]



【0090】 作為胺類，例如可列舉：脂肪族胺、芳香族胺、雜環式胺、四級銨氫氧化物、羧酸四級銨鹽等。

【0091】 作為所述脂肪族胺，例如可列舉三甲基胺、二乙基胺、三乙基胺、二正丙基胺、三正丙基胺、二正戊基胺、三正戊基胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二環己基胺、二環己基甲基胺等脂肪族胺等。

【0092】 作為所述芳香族胺，例如可列舉：苯胺、苄基胺、N,N-二甲基苯胺、二苯基胺等。

【0093】 作為所述雜環式胺，例如可列舉：吡啶、2-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2-乙基吡啶、4-乙基吡啶、2-苯基吡啶、4-苯基吡啶、N-甲基-4-苯基吡啶、4-二甲基氨基吡啶、咪唑、苯並咪唑、4-甲基咪唑、2-苯基苯並咪唑、2,4,5-三苯基咪唑、菸鹼、菸鹼酸、菸鹼醯胺、喹啉、8-羥基喹啉、吡嗪、吡唑、噻嗪、嘌呤、吡咯啉、哌啶、哌嗪、嗎啉、4-甲基嗎啉、1,5-二氮雜雙環[4,3,0]-5-壬烯、1,8-二氮雜雙環[5,3,0]-7-十一烯等。

【0094】 作為所述四級銨氫氧化物，例如可列舉：氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四正丁基銨、氫氧化四正己基銨等。

【0095】 作為所述羧酸四級銨鹽，例如可列舉：乙酸四甲基銨、苯甲酸四甲基銨、乙酸四正丁基銨、苯甲酸四正丁基銨等。

【0096】 於該抗蝕劑底層膜形成用組成物含有[C1]光鹼產生劑或[C2]含鹼的成分的情況下，於底層膜形成用組成物中的溶媒以外的成分中，作為[C1]光鹼產生劑或[C2]含鹼的成分的含有比例的下限，較佳為 0.1 質量%，更佳為 1 質量%，進而佳為 2 質量%。另外，作為所述含有比例的上限，較佳為 20 質量%，更佳為 15 質量%，進而佳為 10 質量%，特佳為 8 質量%。

【0097】 該抗蝕劑底層膜形成用組成物亦可更含有[B]含酸基的成分以外的有機聚合物（以下，亦稱為「[D1]有機聚合物」）、[D2]無機聚合物、[D3]含芳香環的化合物、[D4]添加劑等。

【0098】 （[D1]有機聚合物）

作為[D1]有機聚合物，例如可使用日本專利特開 2016-206676

號公報的段落[0040]～段落[0116]中記載者等，就進一步提高底層膜的耐蝕刻性的觀點而言，較佳為酚醛清漆系樹脂、可溶酚醛系樹脂、含芳香環的乙烯基系樹脂、茱（acenaphthylene）系樹脂、茛系樹脂、聚仲芳基系樹脂、三嗪系樹脂、杯芳烴系樹脂、富勒烯系樹脂及芘系樹脂，更佳為酚醛清漆系樹脂及茱系樹脂。

【0099】 作為酚醛清漆系樹脂、可溶酚醛系樹脂、含芳香環的乙烯基系樹脂、茱系樹脂、茛系樹脂、聚仲芳基系樹脂、三嗪系樹脂、富勒烯系樹脂或芘系樹脂的 M_w 的下限，較佳為 500，更佳為 1,000，進而佳為 2,000。另一方面，作為所述 M_w 的上限，較佳為 10,000。另外，作為該些樹脂的 M_w 相對於 M_n 的比（ M_w/M_n ）的下限，較佳為 1.1。另一方面，作為所述 M_w/M_n 的上限，較佳為 5，更佳為 3，進而佳為 2。藉由將所述 M_w 與 M_w/M_n 設為所述範圍，可提高底層膜的平坦性及表面塗佈性。

【0100】 作為杯芳烴系樹脂的分子量的下限，就提高抗蝕劑底層膜的平坦性的觀點而言，較佳為 500，更佳為 700，進而佳為 1,000。作為所述分子量的上限，較佳為 5,000，更佳為 3,000，進而佳為 1,500。於杯芳烴系樹脂具有分子量分佈的情況下，所謂杯芳烴系樹脂的分子量是指基於凝膠滲透層析（Gel Permeation Chromatography，GPC）的聚苯乙烯換算的 M_w 。

【0101】 （[D2]無機聚合物）

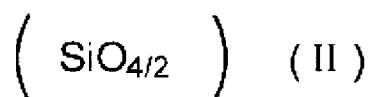
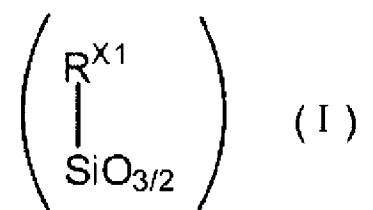
作為[D2]無機聚合物，例如可列舉[D2-1]聚矽氧烷、或包含多個金屬原子、於該金屬原子間進行交聯的氧原子（以下，亦稱

為「交聯氧原子」)及配位於所述金屬原子的多牙配位體的[D2-2]錯合物(多核錯合物)、[D2-3]聚碳矽烷等。

【0102】〔[D2-1]聚矽氧烷〕

作為[D2-1]聚矽氧烷，例如可列舉具有下述式(I)所表示的結構單元(I)及/或下述式(II)所表示的結構單元(II)者等。
[D2-1]聚矽氧烷中的各結構單元分別可單獨使用一種或將兩種以上組合使用。

【0103】[化 7]



【0104】所述式(I)中， R^{X1} 為碳數1~20的一價有機基。

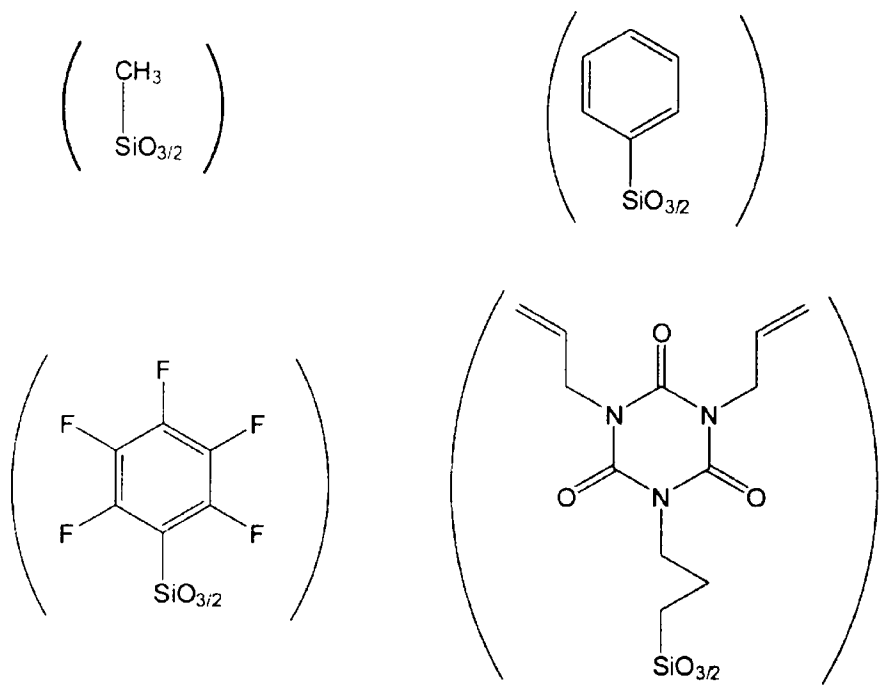
【0105】此處，所謂「有機基」是指具有至少一個碳原子的基。

【0106】作為 R^{X1} 所表示的一價有機基，較佳為一價烴基、一價氟化烴基或於一價烴基的碳-碳間具有二價含雜原子的基的一價基(α)，更佳為一價鏈狀烴基、一價芳香族烴基、一價氟化芳香族烴基或包含雜環的基，進而佳為烷基、芳基、氟芳基或包含含氮雜環的基。作為所述含氮雜環，例如可列舉偶氮環烷烴環、異

氰脲環等。

【0107】 作為結構單元（I），例如可列舉下述式所表示的結構單元等。

【0108】 [化 8]



【0109】 作為[D2-1]聚矽氧烷中的結構單元（I）的含有比例的下限，較佳為 1 莫耳%，更佳為 5 莫耳%。另一方面，作為結構單元（I）的含有比例的上限，較佳為 60 莫耳%，更佳為 40 莫耳%。

【0110】 作為[D2-1]聚矽氧烷中的結構單元（II）的含有比例的下限，較佳為 40 莫耳%，更佳為 60 莫耳%。另一方面，作為結構單元（II）的含有比例的上限，較佳為 99 莫耳%，更佳為 95 莫耳%。

【0111】 作為[D2-1]聚矽氧烷的 M_w 的下限，較佳為 500，更佳為 800，進而佳為 1,200。另一方面，作為所述 M_w 的上限，較佳為 100,000，更佳為 30,000，進而佳為 10,000，特佳為 5,000。

【0112】 〔 [D2-2]錯合物 〕

作為[D2-2]錯合物中的金屬原子，較佳為鈦、鉭、鋯及鎢（以下，將該些亦稱為「特定金屬原子」），更佳為鈦及鋯。該些金屬原子可單獨使用一種或將兩種以上組合使用。

【0113】 [D2-2]錯合物藉由包含交聯氧原子而可成為穩定的多核錯合物。交聯氧原子可相對於一個金屬原子鍵結多個，關於一部分金屬原子，可相對於一個金屬原子僅鍵結一個。[D2-2]錯合物較佳為主要包含在一個金屬原子上鍵結有兩個交聯氧原子的結構。此處，所謂「主要包含」所述結構是指對於構成[D2-2]錯合物的所有金屬原子的 50 莫耳%以上、較佳為 70 莫耳%以上、進而佳為 90 莫耳%以上、特佳為 95 莫耳%以上的金屬原子，分別鍵結有兩個交聯氧原子。

【0114】 [D2-2]錯合物除交聯氧原子以外，亦可具有例如過氧化物配位體（-O-O-）等其他交聯配位體。

【0115】 [D2-2]錯合物中的多牙配位體提高[D2-2]錯合物的溶解性，藉此提高底層膜的去除性。作為多牙配位體，較佳為羧基酸酯、 β -二酮、 β -酮酯、 α 位的碳原子可被取代的丙二酸二酯（以下，亦稱為「丙二酸二酯類」）及具有 π 鍵的烴或源自該些化合物的配位體。該些化合物通常作為獲得一個電子而成的陰離子形成多牙

配位體、作為質子脫離而成的陰離子形成多牙配位體或以其原本的結構形成多牙配位體。

【0116】 作為[D2-2]錯合物中的多牙配位體相對於金屬原子的莫耳比（多牙配位體/金屬原子）的下限，較佳為 1，更佳為 1.5，進而佳為 1.8。另一方面，作為所述比的上限，較佳為 3，更佳為 2.5，進而佳為 2.2。

【0117】 [D2-2]錯合物除所述交聯配位體及多牙配位體以外，亦可包含其他配位體。

【0118】 〔[D2-3]聚碳矽烷〕

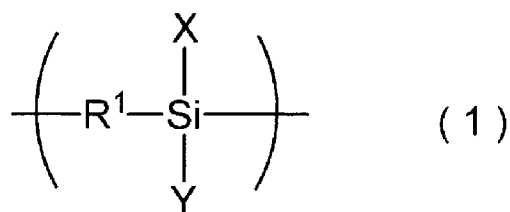
[D2-3]聚碳矽烷為於主鏈中具有 Si-C 鍵的聚合物。

【0119】 [D2-3]聚碳矽烷例如具有下述式（1）所表示的第一結構單元（以下，亦稱為「結構單元（i）」）。另外，[D2-3]聚碳矽烷亦可具有後述的式（2）所表示的第二結構單元（以下，亦稱為「結構單元（ii）」）及式（3）所表示的第三結構單元（以下，亦稱為「結構單元（iii）」）。[D2-3]聚碳矽烷可單獨使用一種或將兩種以上組合使用。

【0120】 （結構單元（i））

結構單元（i）由下述式（1）表示。

【0121】 [化 9]



【0122】 所述式（1）中， R^1 為經取代或未經取代的碳數 1～20 的二價烴基。 X 及 Y 分別獨立地為氫原子、烴基、鹵素原子或碳數 1～20 的一價有機基。

【0123】 作為所述式（1）的 R^1 ，例如可列舉：經取代或未經取代的碳數 1～20 的二價鏈狀烴基、經取代或未經取代的碳數 3～20 的二價脂環式烴基、經取代或未經取代的碳數 6～20 的二價芳香族烴基等。再者，於本說明書中，於鏈狀烴基中包含直鏈狀烴基及分支鏈狀烴基兩者。

【0124】 作為所述未經取代的碳數 1～20 的二價鏈狀烴基，例如可列舉：甲烷二基、乙烷二基等鏈狀飽和烴基；乙烯二基、丙烯二基等鏈狀不飽和烴基等。

【0125】 作為所述未經取代的碳數 3～20 的二價脂環式烴基，例如可列舉：環丁烷二基等單環的脂環式飽和烴基；環丁烯二基等單環的脂環式不飽和烴基；雙環[2.2.1]庚烷二基等多環的脂環式飽和烴基；雙環[2.2.1]庚烯二基等多環的脂環式不飽和烴基等。

【0126】 作為所述未經取代的碳數 6～20 的二價芳香族烴基，例如可列舉：伸苯基、伸聯苯基、伸苯基伸乙基、伸萘基等。

【0127】 作為所述 R^1 所表示的經取代的碳數 1～20 的二價烴基

中的取代基，例如可列舉：鹵素原子、羥基、氰基、硝基、烷氧基、醯基、醯氧基等。

【0128】 作為 R^1 ，較佳為未經取代的鏈狀飽和烴基，更佳為甲烷二基或乙烷二基。

【0129】 作為所述式 (1) 的 X 或 Y 所表示的碳數 1~20 的一價有機基，例如可列舉：碳數 1~20 的一價烴基、於該烴基的碳-碳間具有二價含雜原子的基的一價基、利用一價含雜原子的基取代所述烴基或所述包含二價含雜原子的基的基所具有的氫原子的一部分或全部而成的一價基等。

【0130】 作為所述碳數 1~20 的一價烴基，例如可列舉：碳數 1~20 的一價鏈狀烴基、碳數 3~20 的一價脂環式烴基、碳數 6~20 的一價芳香族烴基等。

【0131】 作為碳數 1~20 的一價鏈狀烴基，例如可列舉：甲基、乙基等烷基；乙烯基等烯基；乙炔基等炔基等。

【0132】 作為所述碳數 3~20 的一價脂環式烴基，例如可列舉：環戊基、環己基等一價單環的脂環式飽和烴基；環戊烯基、環己烯基等一價單環的脂環式不飽和烴基；降冰片基、金剛烷基等一價多環的脂環式飽和烴基；降冰片烯基、三環癸烯基等一價多環的脂環式不飽和烴基等。

【0133】 作為碳數 6~20 的一價芳香族烴基，例如可列舉：苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、甲基萘基、蒽基等芳基；苄基、萘基甲基、蒽基甲基等芳烷基等。

【0134】 作為構成二價或一價含雜原子的基的雜原子，例如可列舉：氧原子、氮原子、硫原子、磷原子、矽原子、鹵素原子等。作為鹵素原子，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

【0135】 作為二價含雜原子的基，例如可列舉： $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-CS-$ 、 $-NR'-$ 、將該些中的兩個以上組合而成的基等。 R' 為氫原子或一價烴基。

【0136】 作為一價含雜原子的基，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子；烴基、羧基、氰基、胺基、巰基等。

【0137】 作為 X 或 Y 所表示的碳數 $1\sim 20$ 的一價有機基，較佳為一價烴基，更佳為一價鏈狀烴基或一價芳香族烴基，進而佳為烷基或芳基。

【0138】 作為 X 或 Y 所表示的一價有機基的碳數，較佳為 $1\sim 10$ ，更佳為 $1\sim 6$ 。

【0139】 作為 X 或 Y 所表示的鹵素原子，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。作為該鹵素原子，較佳為氯原子或溴原子。

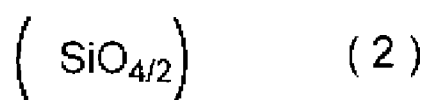
【0140】 於[D2-3]聚碳矽烷具有結構單元(i)的情況下，作為結構單元(i)相對於構成[D2-3]聚碳矽烷的所有結構單元的含有比例的下限，較佳為5莫耳%，更佳為30莫耳%，進而佳為60莫耳%，特佳為80莫耳%。結構單元(i)的含有比例的上限可為100莫耳%。藉由將結構單元(i)的含有比例設為所述範圍，可進一

步提高該半導體基板的處理方法中的含矽膜(I)的基於去除液(I)的去除性。再者，[D2-3]聚碳矽烷的各結構單元的含有比例(莫耳%)與提供通常用於合成[D2-3]聚碳矽烷的各結構單元的單量體的莫耳比率同等。

【0141】 (結構單元(ii))

結構單元(ii)為[D2-3]聚碳矽烷可具有的任意的結構單元，且由下述式(2)表示。

【0142】 [化 10]

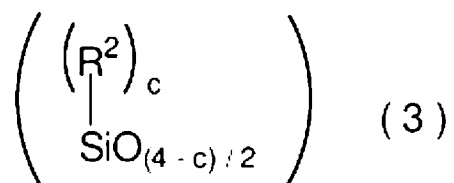


【0143】 於[D2-3]聚碳矽烷具有結構單元(ii)的情況下，作為結構單元(ii)相對於構成[D2-3]聚碳矽烷的所有結構單元的含有比例的下限，較佳為0.1莫耳%，更佳為1莫耳%，進而佳為5莫耳%。另一方面，作為結構單元(ii)的含有比例的上限，較佳為50莫耳%，更佳為40莫耳%，進而佳為30莫耳%，特佳為20莫耳%。

【0144】 (結構單元(iii))

結構單元(iii)為[D2-3]聚碳矽烷可具有的任意的結構單元，且由下述式(3)表示。

【0145】 [化 11]



【0146】 所述式（3）中， R^2 為經取代或未經取代的碳數 1～20 的一價烴基。 c 為 1 或 2。於 c 為 2 的情況下，兩個 R^2 相互相同或不同。

【0147】 作為所述 c ，較佳為 1。

【0148】 作為 R^2 ，例如可列舉與於所述式（1）的 X 及 Y 中例示的碳數 1～20 的一價烴基相同的基等。另外，作為所述碳數 1～20 的一價烴基的取代基，例如可列舉與於所述式（1）的 X 及 Y 中例示的一價含雜原子的基相同的基等。

【0149】 作為 R^2 ，較佳為經取代或未經取代的一價鏈狀烴基、經取代或未經取代的一價芳香族烴基，更佳為烷基或芳基，進而佳為甲基或苯基。

【0150】 於[D2-3]聚碳矽烷具有結構單元（iii）的情況下，作為結構單元（iii）相對於構成[D2-3]聚碳矽烷的所有結構單元的含有比例的下限，較佳為 0.1 莫耳%，更佳為 1 莫耳%，進而佳為 5 莫耳%。作為結構單元（iii）的含有比例的上限，較佳為 50 莫耳%，更佳為 40 莫耳%，進而佳為 30 莫耳%，特佳為 20 莫耳%。

【0151】 （[D3]含芳香環的化合物）

[D3]含芳香環的化合物為具有芳香環且分子量為 600 以上、3,000 以下的化合物（其中，[D1]有機聚合物及[D2]無機聚合物除外）。於[D3]含芳香環的化合物具有分子量分佈的情況下，所謂[D3]含芳香環的化合物的分子量是指例如基於 GPC 的聚苯乙烯換算的重量平均分子量（ M_w ）。藉由抗蝕劑底層膜形成用組成物含有[D3]含芳香環的化合物，與含有具有芳香環的[D1]有機聚合物的情況同樣地，可提高底層膜的耐熱性及耐蝕刻性。作為[D3]含芳香環的化合物的具體例，例如可列舉日本專利特開 2016-206676 號公報的段落[0117]～段落[0179]中記載的化合物等。

【0152】 （[D4]添加劑）

作為[D4]添加劑，可列舉：[D4-1]交聯劑、[D4-2]交聯促進劑、界面活性劑等。抗蝕劑底層膜形成用組成物較佳為更含有[D4-1]交聯劑及/或[D4-2]交聯促進劑。

【0153】 〔[D4-1]交聯劑〕

[D4-1]交聯劑為藉由熱的作用等而於[D1]有機聚合物彼此等中形成交聯鍵的成分。藉由抗蝕劑底層膜形成用組成物含有[D4-1]交聯劑，可提高底層膜的硬度。

【0154】 作為[D4-1]交聯劑，例如可列舉具有經烷氧基烷基化的胺基的化合物、經經基甲基取代的酚化合物等。

【0155】 作為經經基甲基取代的酚化合物，例如可列舉：2-經基甲基-4,6-二甲基苯酚、1,3,5-三經基甲基苯、3,5-二經基甲基-4-甲氧基甲苯[2,6-雙(經基甲基)-對甲酚]、4,4'-(1-(4-(1-(4-經基-3,5-雙

(甲氧基甲基)苯基)-1-甲基乙基)苯基)亞乙基)雙(2,6-雙(甲氧基甲基)苯酚)、5,5'-(1-甲基亞乙基)雙(2-羥基-1,3-苯二甲醇)等。

【0156】 作為具有經烷氧基烷基化的胺基的化合物，例如可列舉針對(聚)羥甲基化三聚氰胺、(聚)羥甲基化甘脲、(聚)羥甲基化苯並胍胺、(聚)羥甲基化脲等於一分子內具有多個活性羥甲基的含氮化合物，將其羥甲基中的羥基的氫原子的至少一部分用甲基、丁基等烷基取代而成的化合物等。再者，具有經烷氧基烷基化的胺基的化合物可為將多種取代化合物混合而成的混合物，亦可為包含一部分自縮合而成的寡聚物成分者。

【0157】 作為[D4-1]交聯劑，除所述化合物以外，亦可使用例如多官能(甲基)丙烯酸酯化合物、環氧化合物、經羥基甲基取代的酚化合物、含烷氧基烷基的酚化合物等。作為該些化合物的具體例，例如可列舉日本專利特開 2016-206676 號公報的段落[0203]～段落[0207]中記載的化合物等。

【0158】 作為[D4-1]交聯劑，較佳為經羥基甲基取代的酚化合物及具有經烷氧基烷基化的胺基的化合物，更佳為 5,5'-(1-甲基亞乙基)雙(2-羥基-1,3-苯二甲醇)及 2,4,6-三[雙(甲氧基甲基)胺基]-1,3,5-三嗪。

【0159】 於該抗蝕劑底層膜形成用組成物含有[D4-1]交聯劑的情況下，於底層膜形成用組成物中的溶媒以外的成分中，作為[D4-1]交聯劑的含有比例的下限，較佳為 0.1 質量%，更佳為 1 質量%，進而佳為 2 質量%。另外，作為所述含有比例的上限，較佳為 20

質量%，更佳為 15 質量%，進而佳為 10 質量%，特佳為 8 質量%。

【0160】〔[D4-2]交聯促進劑〕

[D4-2]交聯促進劑促進基於[D4-1]交聯劑的交聯鍵的形成或基於殘存於[D2-1]聚矽氧烷或[D2-2]錯合物等中的水解性基的水解縮合等。作為[D4-2]交聯促進劑，例如可使用具有酸解離性基的含氮化合物等。

【0161】 作為具有酸解離性基的含氮化合物，例如可列舉：N-第三丁氧基羰基哌啶、N-第三丁氧基羰基咪唑、N-第三丁氧基羰基苯並咪唑、N-第三丁氧基羰基-2-苯基苯並咪唑、N-(第三丁氧基羰基)二正辛基胺、N-(第三丁氧基羰基)二乙醇胺、N-(第三丁氧基羰基)二環己基胺、N-(第三丁氧基羰基)二苯基胺、N-第三丁氧基羰基-4-羥基哌啶、N-第三戊氧基羰基-4-羥基哌啶等。

【0162】 於該抗蝕劑底層膜形成用組成物含有[D4-2]交聯促進劑的情況下，於底層膜形成用組成物中的溶媒以外的成分中，作為[D4-2]交聯促進劑的含有比例的下限，較佳為 0.1 質量%，更佳為 1 質量%，進而佳為 2 質量%。另外，作為所述含有比例的上限，較佳為 20 質量%，更佳為 15 質量%，進而佳為 10 質量%，特佳為 8 質量%。

【0163】 界面活性劑提高所形成的底層膜的塗佈面均勻性，並且抑制塗佈不均的產生。作為界面活性劑的具體例，例如可使用日本專利特開 2016-206676 號公報的段落[0216]中記載者等。

【0164】（[E]溶媒）

作為[E]溶媒，例如可列舉：烴系溶媒、酯系溶媒、醇系溶媒、酮系溶媒、醚系溶媒、含氮系溶媒等。[E]溶媒可單獨使用一種或將兩種以上組合使用。

【0165】 作為烴系溶媒，例如可列舉：正戊烷、正己烷、環己烷等脂肪族烴系溶媒；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶媒等。

【0166】 作為酯系溶媒，例如可列舉：碳酸二乙酯等碳酸酯系溶媒；乙酸甲酯、乙酸乙酯等乙酸單酯系溶媒； γ -丁內酯等內酯系溶媒；二乙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等多元醇部分醚羧酸酯系溶媒；乳酸甲酯、乳酸乙酯等乳酸酯系溶媒等。

【0167】 作為醇系溶媒，例如可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇、4-甲基-2-戊醇等單醇系溶媒；乙二醇、1,2-丙二醇等多元醇系溶媒等。

【0168】 作為酮系溶媒，例如可列舉：甲基乙基酮、甲基異丁基酮等鏈狀酮系溶媒；環己酮等環狀酮系溶媒等。

【0169】 作為醚系溶媒，例如可列舉：正丁醚等鏈狀醚系溶媒；四氫呋喃等環狀醚系溶媒等多元醇醚系溶媒；二乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚等多元醇部分醚系溶媒等。

【0170】 作為含氮系溶媒，例如可列舉：N,N-二甲基乙醯胺等鏈狀含氮系溶媒、N-甲基吡咯啉酮等環狀含氮系溶媒等。

【0171】 作為[E]溶媒，較佳為醇系溶媒、醚系溶媒或酯系溶媒，更佳為單醇系溶媒、多元醇部分醚系溶媒或多元醇部分醚羧酸酯系溶媒，進而佳為 4-甲基-2-戊醇、丙二醇單甲醚或丙二醇單甲醚乙酸酯。

【0172】 作為該抗蝕劑底層膜形成用組成物中的[E]溶媒的含有比例的下限，較佳為 50 質量%，更佳為 60 質量%，進而佳為 70 質量%。作為所述含有比例的上限，較佳為 99.9 質量%，更佳為 99 質量%，進而佳為 95 質量%。

【0173】 （抗蝕劑底層膜形成用組成物的製備方法）

該抗蝕劑底層膜形成用組成物可藉由如下方式來製備：將選自由[A]酸產生成分、[B]含酸基的成分、[C1]光鹼產生劑及[C2]含鹼的成分所組成的群組中的至少一種、[E]溶媒及視需要的任意成分以既定的比例混合，較佳為利用孔徑 0.5 μm 以下的薄膜過濾器等對所獲得的混合物進行過濾。

[實施例]

【0174】 以下，基於實施例而對本發明進行具體說明，但本發明並不限定於該些實施例。以下示出各種物性值的測定方法。

【0175】 [重量平均分子量（ M_w ）]

聚合物的 M_w 是使用東曹（Tosoh）（股）的 GPC 管柱（「G2000HXL」兩根及「G3000HXL」一根），於流量：1.0 mL/分鐘、溶出溶媒：四氫呋喃、管柱溫度：40°C的分析條件下，藉由以單分散聚苯乙烯為標準的凝膠滲透層析（檢測器：示差折光計）來測定。

【0176】 [膜的平均厚度]

膜的平均厚度是使用分光橢圓偏振計（J. A.沃蘭（J. A. WOOLLAM）公司的「M2000D」），於抗蝕劑底層膜的包含中心在

內的 5 cm 間隔的任意 9 點位置處測定膜厚，作為算出該些膜厚的平均值所得的值來求出。

【0177】 <抗蝕劑底層膜形成用組成物的製備>

以下示出底層膜形成用組成物的製備中使用的[A]酸產生成分、[B]含酸基的成分、[C1]光鹼產生劑、[C2]含鹼的成分、[D1]有機聚合物、[D2]無機聚合物、[D4]添加劑及[E]溶媒。

【0178】 ([A]酸產生成分)

以下示出作為[A1]熱酸產生劑的化合物(A-1)~化合物(A-3)與作為[A2]熱酸產生聚合物的熱酸產生聚合物(A-4)。

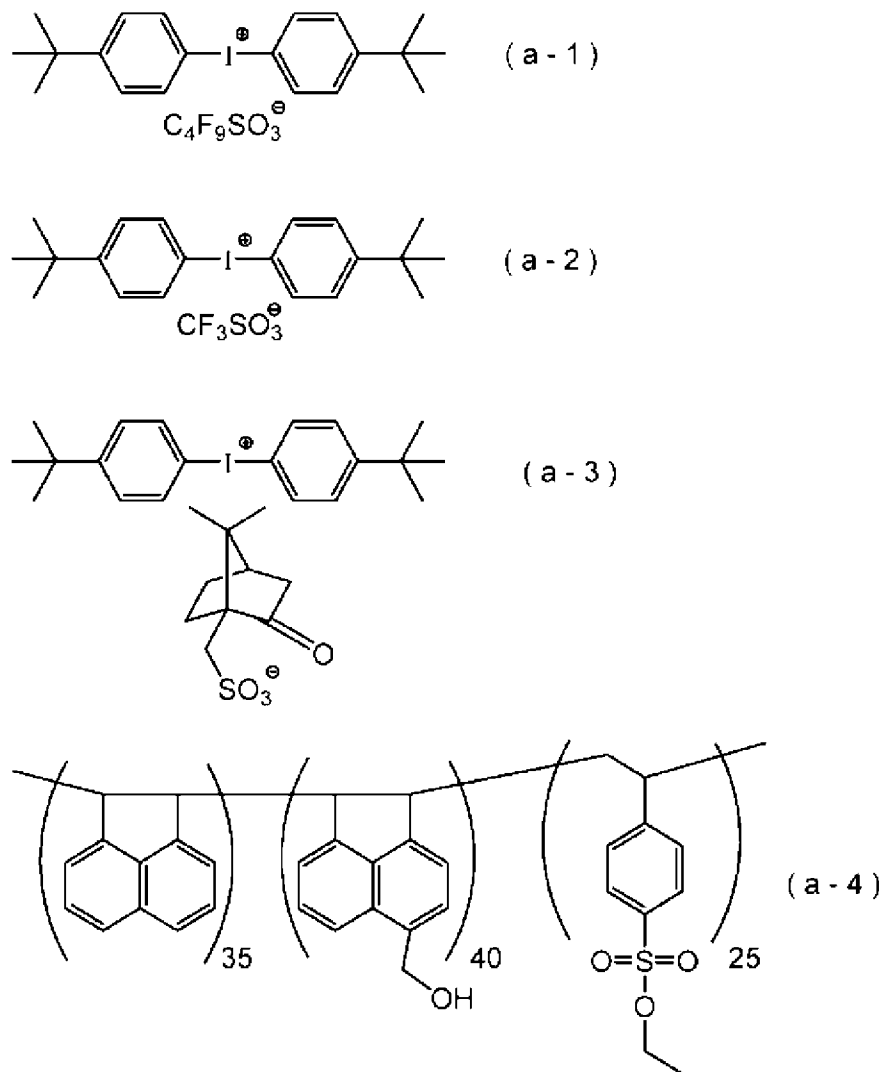
A-1：下述式(a-1)所表示的化合物

A-2：下述式(a-2)所表示的化合物

A-3：下述式(a-3)所表示的化合物

A-4：下述式(a-4)所表示的樹脂(M_w：3,000)

【0179】 [化 12]

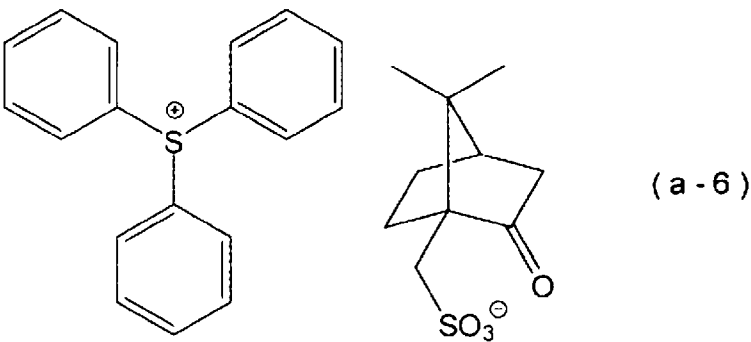
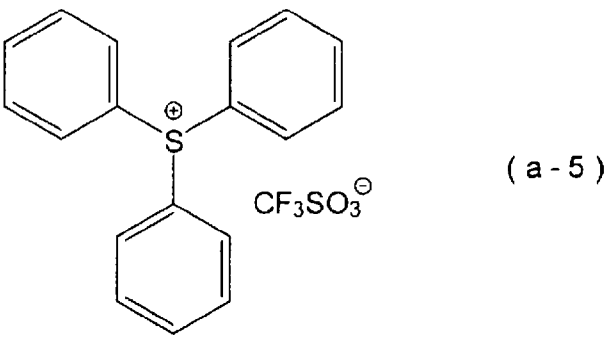


【0180】 以下示出作為[A3]光酸產生劑的化合物（A-5）～化合物（A-6）。

A-5：下述式（a-5）所表示的化合物

A-6：下述式（a-6）所表示的化合物

【0181】 [化 13]

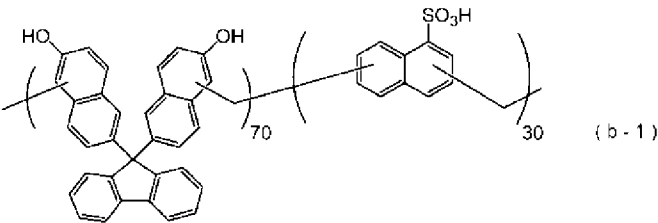


【0182】（[B]含酸基的成分）

以下示出作為[B2]含酸基的聚合物的樹脂（B-1）。

B-1：下述式（b-1）所表示的含酸基的聚合物（M_w：3,000）

[化 14]



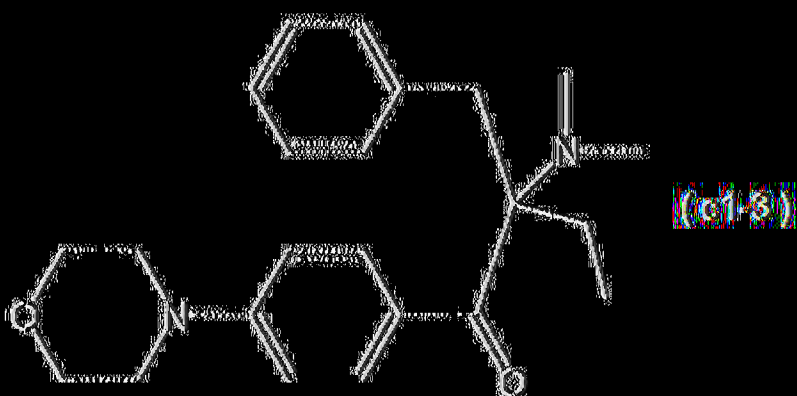
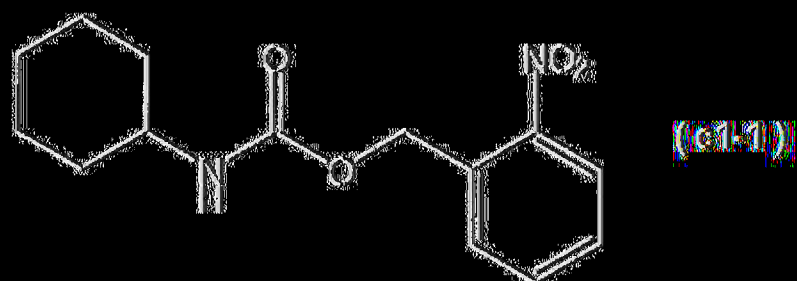
【0183】（[C1]光鹼產生劑）

C1-1：下述式（c1-1）所表示的化合物

C1-2：下述式（c1-2）所表示的化合物

C1-3：下述式（c1-3）所表示的化合物

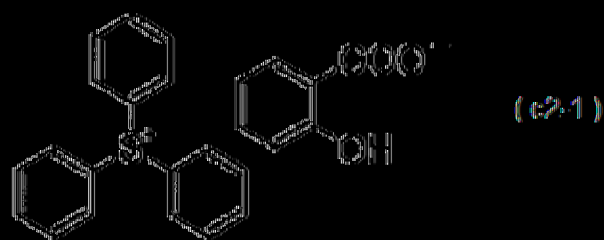
〔0184〕 〔化：15〕



〔0185〕 （〔C2〕含鹼的成分）

C2-1：下述式（c2-1）所表示的化合物

〔化：16〕



[0186] ([D1]有機聚合物及[D2]無機聚合物)

以下示出[D1]有機聚合物(D1-1)～有機聚合物(D1-6)、[D2]無機聚合物(D2-1-1)～無機聚合物(D2-1-4)、無機聚合物(D2-2-1)～無機聚合物(D2-2-2)。

D1-1：下述式(c-1)所表示的有機聚合物(Mw：2,000)

D1-2：下述式(c-2)所表示的有機聚合物(Mw：1,100)

D1-3：下述式(c-3)所表示的有機聚合物(Mw：2,000)

D1-4：下述式(c-4)所表示的有機聚合物(Mw：1,800)

D1-5：下述式(c-5)所表示的有機聚合物(Mw：2,800)

D1-6：下述式(c-6)所表示的有機聚合物(Mw：2,000)

D2-1-1：下述式(c-7)所表示的無機聚合物(Mw：1,500)

D2-1-2：下述式(c-8)所表示的無機聚合物(Mw：2,000)

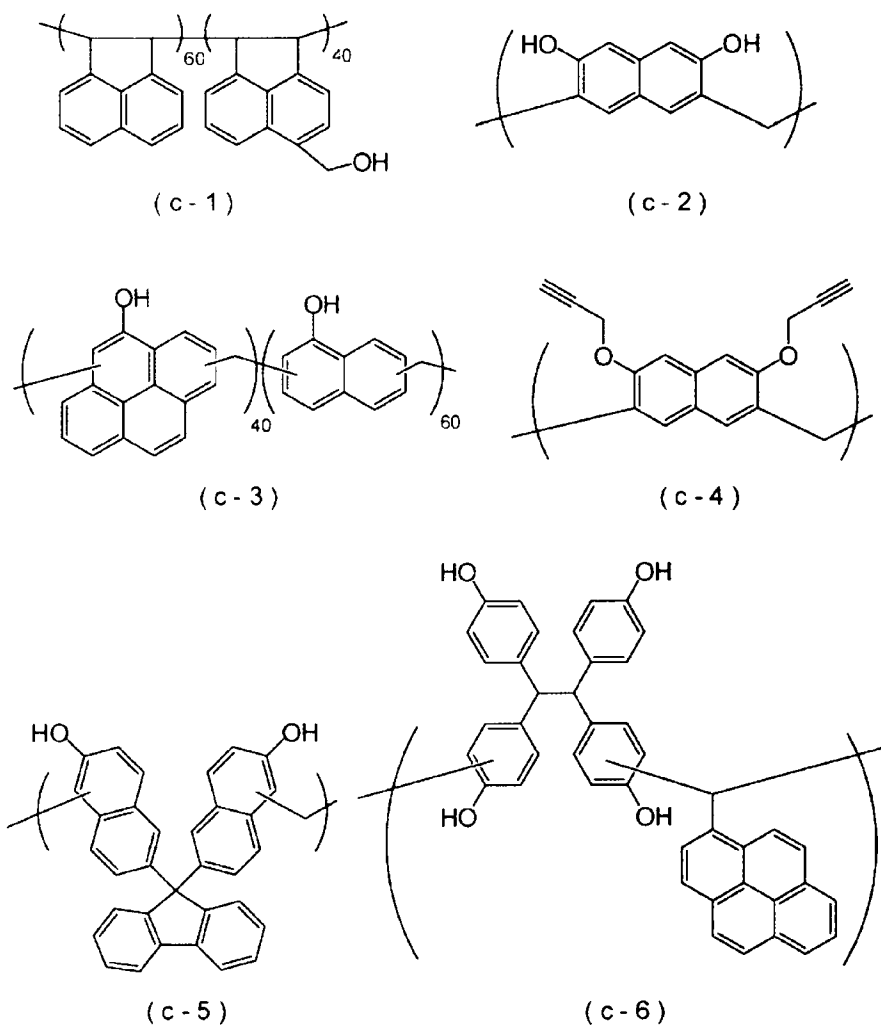
D2-1-3：下述式(c-9)所表示的無機聚合物(Mw：2,000)

D2-1-4：下述式(c-10)所表示的無機聚合物(Mw：3,000)

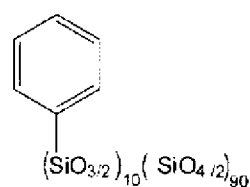
D2-2-1：下述式(c-11)所表示的無機聚合物(Mw：2,500)

D2-2-2：下述式(c-12)所表示的無機聚合物(Mw：3,000)

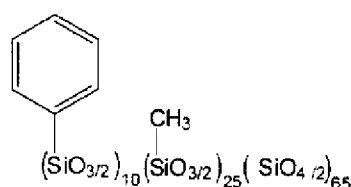
[0187] [化 17]



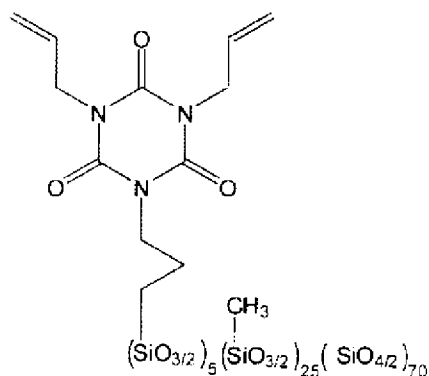
【0188】 [化 18]



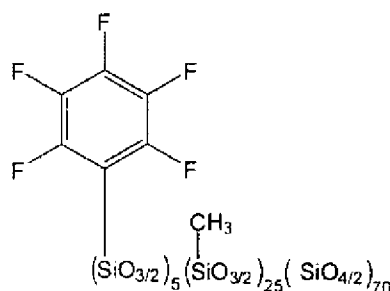
(c-7)



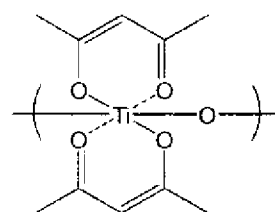
(c-8)



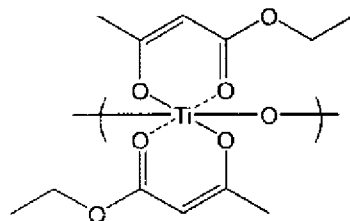
(c-9)



(c-10)



(c-11)

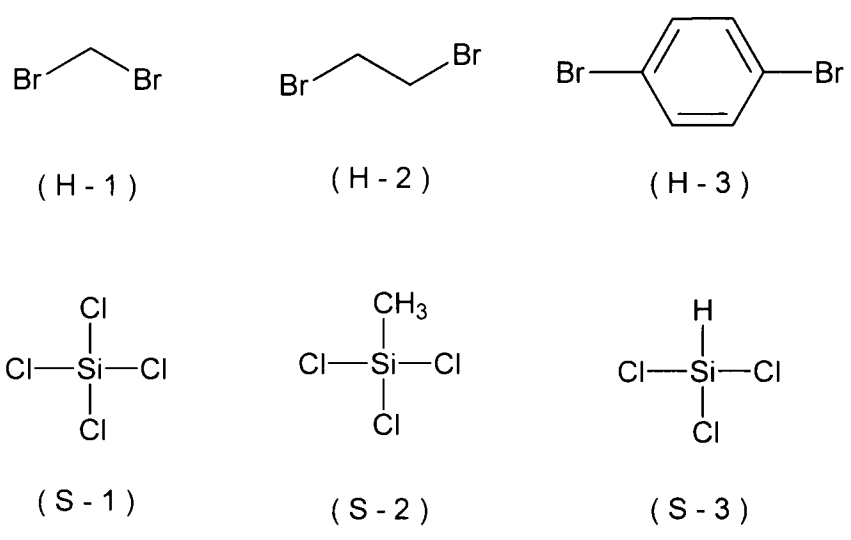


(c-12)

【0189】 <作為[D2]無機聚合物的[D2-3]聚碳矽烷的合成>

以下示出本實施例中的合成中使用的單量體。再者，於以下的合成例 1～合成例 10 中，只要無特別說明，則質量份是指將所使用的單量體的合計質量或聚碳矽烷（g）的二異丙醚溶液的質量設為 100 質量份時的值。莫耳%是指將所使用的單量體中的合計 Si 的莫耳數設為 100 莫耳%時的值。

【0190】 [化 19]



【0191】 [[D2-3]聚碳矽烷於溶液中的濃度]

對將[D2-3]聚碳矽烷的溶液 0.5 g 於 250℃下煅燒 30 分鐘後的殘渣的質量進行測定，將該殘渣的質量除以[D2-3]聚碳矽烷的溶液的質量，藉此算出[D2-3]聚碳矽烷於溶液中的濃度（質量％）。

【0192】 （聚碳矽烷（g）的合成）

[合成例 1]（聚碳矽烷（g-1）的合成）

於經氮氣置換的反應容器中加入鎂（120 莫耳％）及四氫呋喃（35 質量份），於 20℃下進行攪拌。其次，將所述式（H-1）所表示的化合物、所述式（S-2）所表示的化合物及所述式（S-3）所表示的化合物以莫耳比率成為 50/15/35（莫耳％）的方式溶解於四氫呋喃（355 質量份）中，製備單量體溶液。將反應容器內設為 20℃，一邊攪拌一邊歷時 1 小時滴加所述單量體溶液。將滴加結束設為反應的開始時間，將聚合反應於 40℃下實施 1 小時，之後於 60℃下實施 3 小時。於反應結束後，添加四氫呋喃（213 質量份），對聚合溶液進行冰浴冷卻而冷卻至 10℃以下。於經冷卻的聚合溶液

中加入三乙基胺（150 莫耳%）後，一邊攪拌一邊自滴液漏斗歷時 10 分鐘滴加甲醇（150 莫耳%）。將滴加結束設為反應的開始時間，將反應於 20℃下實施 1 小時。將聚合溶液投入至二異丙醚（700 質量份）中，對所析出的鹽進行過濾分離。其次，使用蒸發器將濾液中的四氫呋喃、剩餘的三乙基胺及剩餘的甲醇去除。將所獲得的殘渣投入至二異丙醚（180 質量份）中，對所析出的鹽進行過濾分離，於濾液中添加二異丙醚，藉此獲得聚碳矽烷（g-1）的二異丙醚溶液。聚碳矽烷（g-1）於所述二異丙醚溶液中的濃度為 10 質量%。聚碳矽烷（g-1）的 Mw 為 700。

【0193】 [合成例 2～合成例 5](聚碳矽烷(g-2)～聚碳矽烷(g-5)的合成)

除使用下述表 1 所示的種類及使用量的各單量體以外，與合成例 1 同樣地獲得聚碳矽烷（g-2）～聚碳矽烷（g-5）的二異丙醚溶液。將所獲得的聚碳矽烷（g）的溶液中的聚碳矽烷（g）的 Mw 及聚碳矽烷（g）於所述二異丙醚溶液中的濃度（質量%）一併示於表 1 中。表 1 中的「-」表示未使用相符的單量體。

【0194】 [表 1]

	聚碳矽烷（g）	各單量體裝入量（莫耳%）						固體成分濃度（質量%）	Mw
		H-1	H-2	H-3	S-1	S-2	S-3		
合成例 1	g-1	50	-	-	-	15	35	10	700
合成例 2	g-2	50	-	-	5	15	30	10	800
合成例 3	g-3	40	-	5	10	15	30	10	700
合成例 4	g-4	-	55	-	5	-	40	10	900
合成例 5	g-5	-	-	50	20	-	30	10	800

【0195】 [合成例 6] (聚碳矽烷 (D2-3-1) 的合成)

於反應容器中，將聚碳矽烷 (g-1) 的二異丙醚溶液溶解於甲醇 90 質量份中。將所述反應容器內設為 30°C，一邊攪拌一邊歷時 20 分鐘滴加 3.2 質量%草酸水溶液 8 質量份。將滴加結束設為反應的開始時間，將反應於 40°C 下實施 4 小時。於反應結束後，將反應容器內冷卻至 30°C 以下。於經冷卻的反應溶液中加入丙二醇單甲醚乙酸酯 198 質量份後，使用蒸發器將水、因反應而生成的醇類及剩餘的丙二醇單甲醚乙酸酯去除，獲得聚碳矽烷 (D2-3-1) 的丙二醇單甲醚乙酸酯溶液。該聚碳矽烷 (D2-3-1) 於所述丙二醇單甲醚乙酸酯溶液中的濃度為 5 質量%。聚碳矽烷 (D2-3-1) 的 Mw 為 2,500。

【0196】 [合成例 7～合成例 10] (聚碳矽烷 (D2-3-2)～聚碳矽烷 (D2-3-5) 的合成)

除使用聚碳矽烷 (g-2)～聚碳矽烷 (g-5) 以外，與合成例 6 同樣地獲得聚碳矽烷 (D2-3-2)～聚碳矽烷 (D2-3-5) 的丙二醇單甲醚乙酸酯溶液。該些聚碳矽烷 (D2-3-2)～聚碳矽烷 (D2-3-5) 於所述丙二醇單甲醚乙酸酯溶液中的濃度為 5 質量%。聚碳矽烷 (D2-3-2) 的 Mw 為 1,800，聚碳矽烷 (D2-3-3) 的 Mw 為 2,100，聚碳矽烷 (D2-3-4) 的 Mw 為 1,300，聚碳矽烷 (D2-3-5) 的 Mw 為 1,800。

【0197】 ([D2-3]聚碳矽烷)

D2-3-1：所述合成的聚碳矽烷（D2-3-1）（ M_w ：2,500）

D2-3-2：所述合成的聚碳矽烷（D2-3-2）（ M_w ：1,800）

D2-3-3：所述合成的聚碳矽烷（D2-3-3）（ MW ：2,100）

D2-3-4：所述合成的聚碳矽烷（D2-3-4）（ M_w ：1,300）

D2-3-5：所述合成的聚碳矽烷（D2-3-5）（ M_w ：1,800）

【0198】（[D4]添加劑）

以下示出作為[D4-1]交聯劑的化合物（D-1）～化合物（D-3）
與作為[D4-2]交聯促進劑的化合物（D-4）。

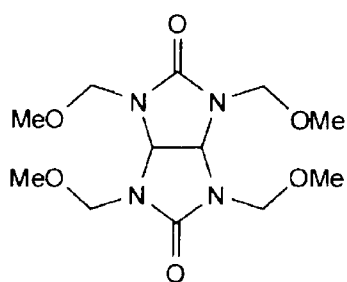
D-1：下述式（d-1）所表示的化合物

D-2：下述式（d-2）所表示的化合物

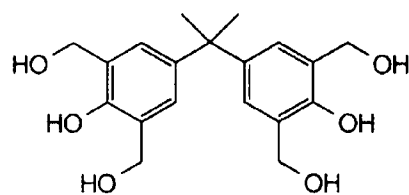
D-3：下述式（d-3）所表示的化合物

D-4：下述式（d-4）所表示的化合物

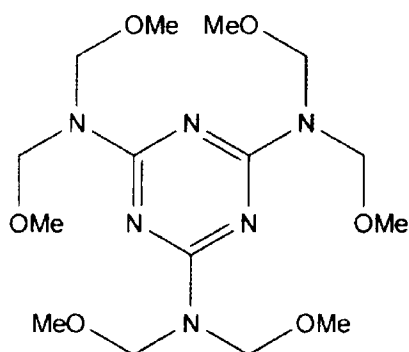
【0199】 [化 20]



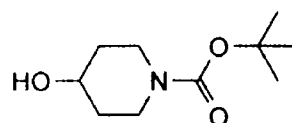
(d-1)



(d-2)



(d-3)



(d-4)

【0200】 ([E]溶媒)

以下示出作為[E]溶媒的溶媒 (E-1) ~ 溶媒 (E-2)。

E-1：丙二醇單甲醚乙酸酯

E-2：丙二醇單乙醚

【0201】 [實施例 1]

將熱酸產生劑 (A-1) 0.3 質量份與有機聚合物 (D1-2) 2.7 質量份溶解於溶媒 (E-1) 97.0 質量份中。利用孔徑 0.45 μm 的薄膜過濾器對該溶液進行過濾，從而製備抗蝕劑底層膜形成用組成物 (J-1)。

【0202】 [實施例 2~實施例 43]

除使用表 2 所示的種類及含量的各成分以外，與實施例 1 同

樣地進行操作，從而製備抗蝕劑底層膜形成用組成物（J-2）～抗蝕劑底層膜形成用組成物（J-43）。再者，表 2 中的「-」表示未使用相符的成分。

【0203】 [表 2]

	抗蝕劑底層膜形成用組成物	[A]酸產生成分		[B]含酸基的成分		[C1]光鹼產生劑及 [C2]含鹼的成分		[D1]有機聚合物及 [D2]無機聚合物		[D4]添加劑		[E]溶媒	
		種類	含量 (質量份)	種類	含量 (質量份)	種類	含量 (質量份)	種類	含量 (質量份)	種類	含量 (質量份)	種類	含量 (質量份)
實施例 1	J-1	A-1	0.3	-	-	-	-	D1-2	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 2	J-2	A-2	0.3	-	-	-	-	D1-2	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 3	J-3	A-3	0.3	-	-	-	-	D1-2	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 4	J-4	A-4	2.7	-	-	-	-	-	-	-	-	E-1	97.0
實施例 5	J-5	A-5	0.3	-	-	-	-	D1-2	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 6	J-6	A-6	0.3	-	-	-	-	D1-2	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 7	J-7	-	-	B-1	2.7	-	-	-	-	-	-	E-1	97.0
實施例 8	J-8	A-1	0.3	-	-	-	-	D1-1	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 9	J-9	A-1	0.3	-	-	-	-	D1-3	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 10	J-10	A-1	0.3	-	-	-	-	D1-4	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 11	J-11	A-1	0.3	-	-	-	-	D1-5	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 12	J-12	A-1	0.3	-	-	-	-	D1-6	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 13	J-13	A-1	0.3	-	-	-	-	D2-1-1	2.7	-	-	E-2	97.0
實施例 14	J-14	A-1	0.3	-	-	-	-	D2-1-2	2.7	-	-	E-2	97.0
實施例 15	J-15	A-1	0.3	-	-	-	-	D2-1-3	2.7	-	-	E-2	97.0
實施例 16	J-16	A-1	0.3	-	-	-	-	D2-1-4	2.7	-	-	E-2	97.0
實施例 17	J-17	A-1	0.3	-	-	-	-	D2-2-1	2.7	-	-	E-2	97.0
實施例 18	J-18	A-1	0.3	-	-	-	-	D2-2-2	2.7	-	-	E-2	97.0
實施例 19	J-19	-	-	-	-	C1-1	0.3	D1-2	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 20	J-20	-	-	-	-	C1-2	0.3	D1-2	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 21	J-21	-	-	-	-	C1-3	0.3	D1-2	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 22	J-22	-	-	-	-	C2-1	0.3	D1-2	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 23	J-23	-	-	-	-	C1-1	0.3	D1-1	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 24	J-24	-	-	-	-	C1-1	0.3	D1-3	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 25	J-25	-	-	-	-	C1-1	0.3	D1-4	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 26	J-26	-	-	-	-	C1-1	0.3	D1-5	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 27	J-27	-	-	-	-	C1-1	0.3	D1-6	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 28	J-28	-	-	-	-	C1-1	0.3	D2-1-1	2.7	-	-	E-2	97.0
實施例 29	J-29	-	-	-	-	C1-1	0.3	D2-1-2	2.7	-	-	E-2	97.0
實施例 30	J-30	-	-	-	-	C1-1	0.3	D2-1-3	2.7	-	-	E-2	97.0
實施例 31	J-31	-	-	-	-	C1-1	0.3	D2-1-4	2.7	-	-	E-2	97.0
實施例 32	J-32	-	-	-	-	C1-1	0.3	D2-2-1	2.7	-	-	E-2	97.0
實施例 33	J-33	-	-	-	-	C1-1	0.3	D2-2-2	2.7	-	-	E-2	97.0
實施例 34	J-34	A-1	0.3	-	-	-	-	D1-2	2.5	D-1	0.2	E-1	97.0
實施例 35	J-35	A-1	0.3	-	-	-	-	D1-2	2.5	D-1	0.2	E-1	97.0
實施例 36	J-36	A-2	0.3	-	-	-	-	D1-2	2.5	D-2	0.2	E-1	97.0
實施例 37	J-37	A-3	0.3	-	-	-	-	D1-2	2.5	D-3	0.2	E-1	97.0
實施例 38	J-38	A-5	0.3	-	-	-	-	D1-2	2.5	D-4	0.2	E-1	97.0
實施例 39	J-39	A-1	0.3	-	-	-	-	D2-3-1	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 40	J-40	A-1	0.3	-	-	-	-	D2-3-2	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 41	J-41	A-1	0.3	-	-	-	-	D2-3-3	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 42	J-42	A-1	0.3	-	-	-	-	D2-3-4	2.7	-	-	E-1	97.0
實施例 43	J-43	A-1	0.3	-	-	-	-	D2-3-5	2.7	-	-	E-1	97.0

【0204】 < 基板的製作 >

[基板（S-1）的製作]

準備於 12 吋矽晶圓上形成有膜厚 20 nm 的二氧化矽膜的基板 (S-1)。

【0205】 [基板 (S-2) 的製作]

準備於 12 吋矽晶圓上形成有膜厚 20 nm 的碳化矽膜的基板 (S-2)。

【0206】 [基板 (S-3) 的製作]

藉由利用旋塗機 (東京電子 (Tokyo Electron) (股) 的「柯里塔克 (CLEAN TRACK) ACT12」) 的旋轉塗敷法而將所述製備的抗蝕劑底層膜形成用組成物塗敷於所述基板 (S-1) 上, 於 250°C 下進行 60 秒鐘加熱, 藉此形成平均厚度 5 nm 的抗蝕劑底層膜, 從而準備基板 (S-3)。

【0207】 <含金屬的抗蝕劑膜的形成>

於所述準備的基板 (S-1)、基板 (S-2) 或基板 (S-3) 的表面上, 利用 CVD 裝置於 350°C 下且以 200 ccm 的三氯化甲基錫流量、1000 sccm 的 CO₂ 流量形成膜厚為 5 nm 的含金屬的抗蝕劑膜。

【0208】 <抗蝕劑圖案的形成>

使用 EUV 掃描儀 (ASML 公司的「特溫掃描 (TWINSCAN) NXE: 3300B」(NA 0.3、西格瑪 0.9、四極照明、晶圓上尺寸為線寬 16 nm 的 1 對 1 線與空間的遮罩)) 對所述準備的含金屬的抗蝕劑膜照射極紫外線。之後, 使用加熱為 40°C 的乙醇/水 (體積比 70/30), 藉由覆液法來顯影 60 秒鐘後, 進行乾燥, 藉此獲得形成有抗蝕劑圖案的評價用基板。

【0209】 <評價>

依據以下的方法來評價圖案矩形性。將評價結果示於下述表 3 中。表 3 中的「-」表示未塗敷抗蝕劑底層膜形成用組成物。

【0210】 [圖案矩形性]

於所述評價用基板的抗蝕劑圖案的測長及觀察時使用掃描型電子顯微鏡（日立高新技術（Hitachi High-technologies）（股）的「SU8220」）。關於圖案矩形性，將圖案的剖面形狀為矩形的情況評價為「A」（良好），將於圖案的剖面中有下擺的情況評價為「B1」（不良），將有抗蝕劑圖案的塌陷的情況評價為「B2」（不良）。

【0211】 [表 3]

	基板	抗蝕劑底層膜形成用組成物	圖案矩形性
實施例 1	S-3	J-1	A
實施例 2	S-3	J-2	A
實施例 3	S-3	J-3	A
實施例 4	S-3	J-4	A
實施例 5	S-3	J-5	A
實施例 6	S-3	J-6	A
實施例 7	S-3	J-7	A
實施例 8	S-3	J-8	A
實施例 9	S-3	J-9	A
實施例 10	S-3	J-10	A
實施例 11	S-3	J-11	A
實施例 12	S-3	J-12	A
實施例 13	S-3	J-13	A
實施例 14	S-3	J-14	A
實施例 15	S-3	J-15	A
實施例 16	S-3	J-16	A
實施例 17	S-3	J-17	A
實施例 18	S-3	J-18	A
實施例 19	S-3	J-19	A
實施例 20	S-3	J-20	A
實施例 21	S-3	J-21	A
實施例 22	S-3	J-22	A
實施例 23	S-3	J-23	A
實施例 24	S-3	J-24	A
實施例 25	S-3	J-25	A
實施例 26	S-3	J-26	A
實施例 27	S-3	J-27	A
實施例 28	S-3	J-28	A
實施例 29	S-3	J-29	A
實施例 30	S-3	J-30	A
實施例 31	S-3	J-31	A
實施例 32	S-3	J-32	A
實施例 33	S-3	J-33	A
實施例 34	S-3	J-34	A
實施例 35	S-3	J-35	A
實施例 36	S-3	J-36	A
實施例 37	S-3	J-37	A
實施例 38	S-3	J-38	A
實施例 39	S-3	J-39	A
實施例 40	S-3	J-40	A
實施例 41	S-3	J-41	A
實施例 42	S-3	J-42	A
實施例 43	S-3	J-43	A
比較例 1	S-1	-	B1
比較例 2	S-2	-	B2

【0212】 根據表 3 的結果而得知，與未形成抗蝕劑底層膜的比較例相比較，形成了抗蝕劑底層膜的實施例的圖案矩形性優異。

[產業上之可利用性]

【0213】 根據本發明的半導體基板的製造方法，由於使用圖案矩形性優異的抗蝕劑底層膜形成用組成物，因此可有效率地製造具有良好的圖案形狀的半導體基板。因此，該半導體基板的製造方法可適宜地用於今後預計進一步進行微細化的半導體元件的製造等。

【符號說明】

【0214】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種半導體基板的製造方法，包括：

於基板上直接或間接地塗敷抗蝕劑底層膜形成用組成物的步驟；

於藉由所述抗蝕劑底層膜形成用組成物塗敷步驟而形成的抗蝕劑底層膜上形成含金屬的抗蝕劑膜的步驟；

對所述含金屬的抗蝕劑膜進行曝光的步驟；

準備顯影液的步驟；以及

利用所述顯影液將所述經曝光的含金屬的抗蝕劑膜的曝光部溶解來形成抗蝕劑圖案的步驟。

【請求項2】 如請求項 1 所述的半導體基板的製造方法，其中，藉由使金屬化合物堆積來形成所述含金屬的抗蝕劑膜。

【請求項3】 如請求項 2 所述的半導體基板的製造方法，其中，所述堆積是利用化學氣相沈積或原子層沈積來進行。

【請求項4】 如請求項 2 或請求項 3 所述的半導體基板的製造方法，其中，所述金屬化合物包含選自由鹵烷基錫、烷氧基烷基錫及醯胺烷基錫所組成的群組中的至少一種。

【請求項5】 如請求項 2 或請求項 3 所述的半導體基板的製造方法，其中，所述金屬化合物包含選自由氯化三甲基錫、二氯化二甲基錫、三氯化甲基錫、三(二甲基胺基)甲基錫(IV)及(二甲基胺基)三甲基錫(IV)所組成的群組中的至少一種。

【請求項6】 如請求項 1 所述的半導體基板的製造方法，其中，

所述含金屬的抗蝕劑膜含有有機錫氧化物。

【請求項7】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的半導體基板的製造方法，其中，所述曝光為利用極紫外線進行的曝光。

【請求項8】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的半導體基板的製造方法，其中，所述顯影液含有水、醇或該些的組合。

【請求項9】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的半導體基板的製造方法，其中，至少於所述曝光部的溶解時，所述顯影液的溫度為 40°C以上。

【請求項10】 如請求項 1 至請求項 3 中任一項所述的半導體基板的製造方法，其中，所述抗蝕劑底層膜形成用組成物含有

選自由酸產生成分、含酸基的成分、光鹼產生劑及含鹼的成分所組成的群組中的至少一種；及

溶媒。

【請求項11】 一種抗蝕劑底層膜形成用組成物，被用於半導體基板的製造方法中，所述半導體基板的製造方法包括：

於基板上直接或間接地塗敷抗蝕劑底層膜形成用組成物的步驟；

於藉由所述抗蝕劑底層膜形成用組成物塗敷步驟而形成的抗蝕劑底層膜上形成含金屬的抗蝕劑膜的步驟；

對所述含金屬的抗蝕劑膜進行曝光的步驟；

準備顯影液的步驟；以及

利用所述顯影液將所述經曝光的含金屬的抗蝕劑膜的曝光部

溶解來形成抗蝕劑圖案의 步驟，並且所述抗蝕劑底層膜形成用組成物含有

選自由酸產生成分、含酸基的成分、光鹼產生劑及含鹼的成分所組成的群組中的至少一種；及
溶媒。

基板的製造方法包括：

於基板上直接或間接地塗敷抗蝕劑底層膜形成用組成物的步驟；

於藉由所述抗蝕劑底層膜形成用組成物塗敷步驟而形成的抗蝕劑底層膜上形成含金屬的抗蝕劑膜的步驟；

對所述含金屬的抗蝕劑膜進行曝光的步驟；

準備顯影液的步驟；以及

利用所述顯影液將所述經曝光的含金屬的抗蝕劑膜的曝光部溶解來形成抗蝕劑圖案的步驟，並且所述抗蝕劑底層膜形成用組成物含有

選自由酸產生成分、含酸基的成分、光鹼產生劑及含鹼的成分所組成的群組中的至少一種；及

溶媒。

[發明的效果]

【0008】 根據該半導體基板的製造方法，由於使用能夠形成抗蝕劑圖案矩形性優異的抗蝕劑底層膜的抗蝕劑底層膜形成用組成物，因此可有效率地製造具有良好的圖案形狀的半導體基板。根據該抗蝕劑底層膜形成用組成物，由於能夠形成抗蝕劑圖案矩形性優異的抗蝕劑底層膜，因此可有效率地製造具有良好的圖案形狀的半導體基板。因此，該半導體基板的製造方法及抗蝕劑底層膜形成用組成物可適宜地用於今後預計進一步進行微細化的半導體元件的製造等。