



(21)申請案號：113109334

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 14 日

(51)Int. Cl. :

C08F12/32 (2006.01)

C08F12/22 (2006.01)

C08F20/32 (2006.01)

C08F20/58 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

C08F12/34 (2006.01)

C08F20/30 (2006.01)

C08F20/40 (2006.01)

G03F7/11 (2006.01)

(30)優先權：2023/03/24 日本 2023-048872

(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：土橋將人 DOBASHI, MASATO (JP)；江原健悟 EHARA, KENGO (JP)；出井慧 DEI, SATOSHI (JP)；真弓公佑 MAYUMI, KOSUKE (JP)；山田修平 YAMADA, SHUHEI (JP)；田坪大来 TATSUBO, DAIKI (JP)；酒井一憲 SAKAI, KAZUNORI (JP)；太田垣安宏 OOTAGAKI, YASUHIRO (JP)；秋田隼平 AKITA, SHUNPEI (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：12 項 圖式數：0 共 92 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

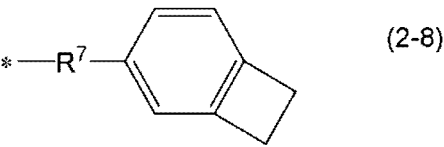
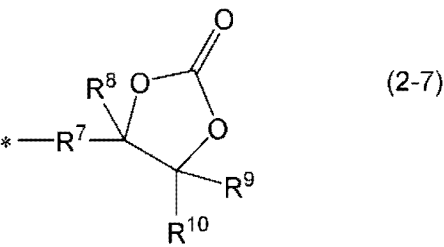
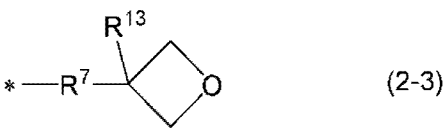
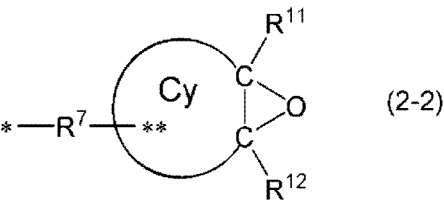
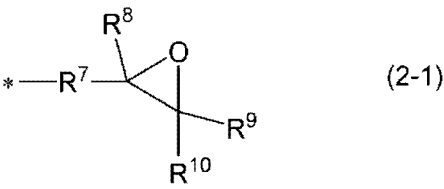
本發明提供一種使用能夠形成耐溶媒性及圖案矩形性優異的抗蝕劑底層膜的抗蝕劑底層膜形成用組成物及半導體基板的製造方法。一種抗蝕劑底層膜形成用組成物，包含：聚合物，具有下述式(1)所表示的重複單元；以及溶媒。

[化 1]



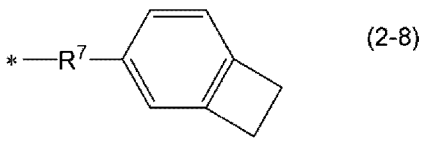
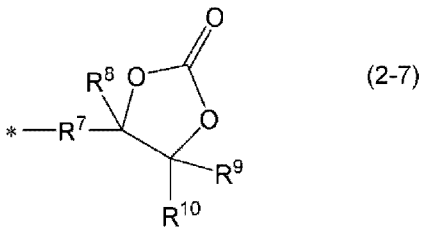
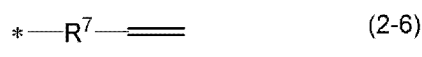
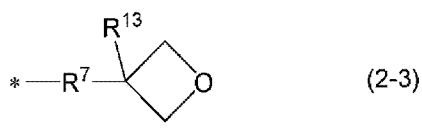
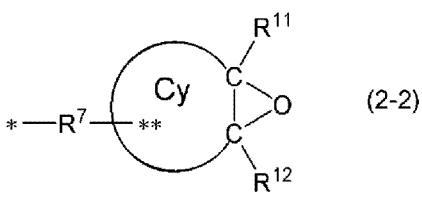
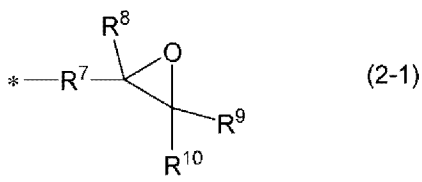
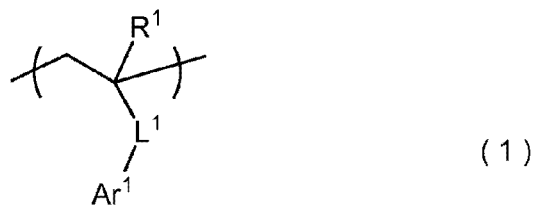
(式(1)中，R¹為氫原子或者經取代或未經取代的碳數1～20的一價烴基；L¹為單鍵或二價連結基；Ar¹為具有環員數6～20的芳香環的一價基；所述芳香環的氫原子經至少一個鹵素原子取代；Ar¹具有選自由下述式(2-1)～式(2-8)所表示的基所組成的群組中的至少一個基)

[化 2]



(式(2-1)～式(2-8)中，*是與構成Ar¹的原子的鍵結鍵，R⁷為碳數1～20的二價有機基或單鍵；

式(2-1)及式(2-7)中，R⁸、R⁹及R¹⁰分別獨立地為氫原子或碳數1～20的一價有機基；
式(2-2)中，**是與構成Cy的原子的鍵結鍵；Cy是與式中的兩個碳原子一起構成的環員數3～20的環結構；R¹¹為氫原子、碳數1～20的一價有機基或與**的鍵結鍵；R¹²為氫原子或碳數1～20的一價有機基；
式(2-3)中，R¹³為氫原子或碳數1～20的一價有機基)
特徵化學式：



【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】

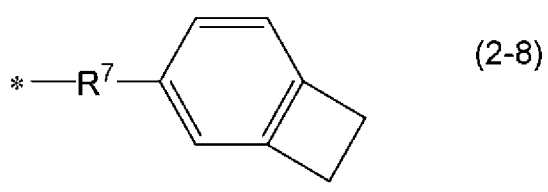
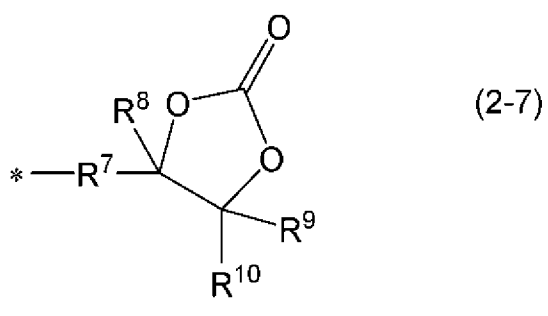
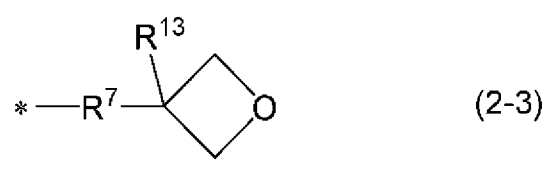
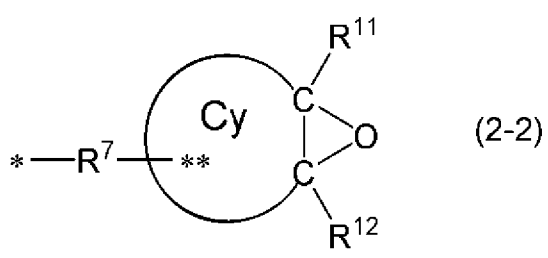
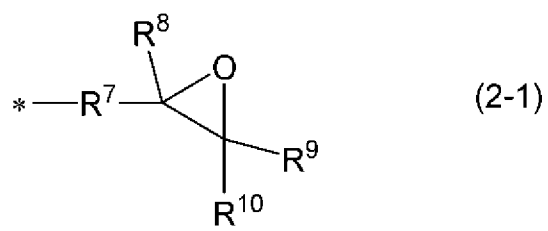
本發明提供一種使用能夠形成耐溶媒性及圖案矩形性優異的抗蝕劑底層膜的抗蝕劑底層膜形成用組成物及半導體基板的製造方法。一種抗蝕劑底層膜形成用組成物，包含：聚合物，具有下述式（1）所表示的重複單元；以及溶媒。

[化 1]



（式（1）中， R^1 為氫原子或者經取代或未經取代的碳數 1～20 的一價烴基； L^1 為單鍵或二價連結基； Ar^1 為具有環員數 6～20 的芳香環的一價基；所述芳香環的氫原子經至少一個鹵素原子取代； Ar^1 具有選自由下述式（2-1）～式（2-8）所表示的基所組成的群組中的至少一個基）

[化 2]



(式(2-1)~式(2-8)中,*是與構成 Ar¹ 的原子的鍵結鍵，

R^7 為碳數 1~20 的二價有機基或單鍵；

式 (2-1) 及式 (2-7) 中， R^8 、 R^9 及 R^{10} 分別獨立地為氫原子或碳數 1~20 的一價有機基；

式 (2-2) 中，**是與構成 Cy 的原子的鍵結鍵；Cy 是與式中的兩個碳原子一起構成的環員數 3~20 的環結構； R^{11} 為氫原子、碳數 1~20 的一價有機基或與**的鍵結鍵； R^{12} 為氫原子或碳數 1~20 的一價有機基；

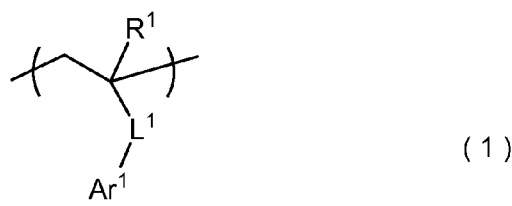
式 (2-3) 中， R^{13} 為氫原子或碳數 1~20 的一價有機基)

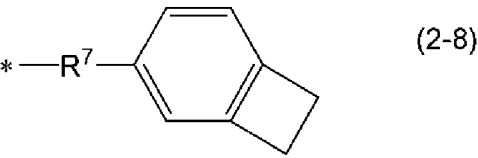
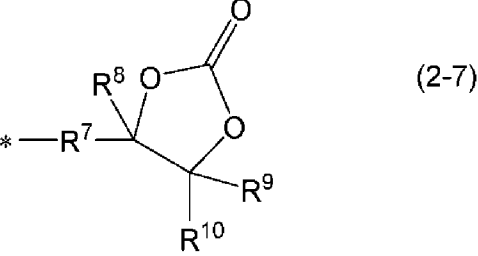
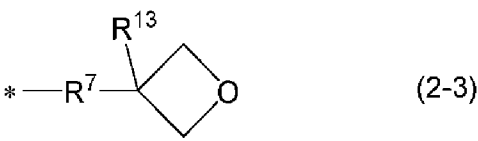
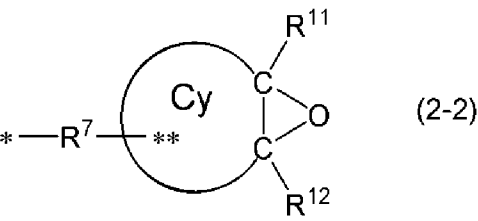
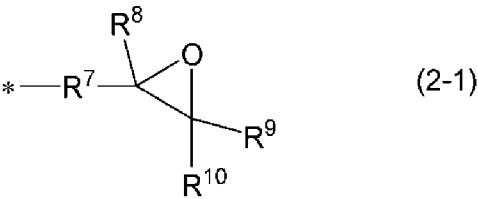
【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】





【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】 於半導體元件的製造中，例如一直使用多層抗蝕劑製程，所述多層抗蝕劑製程對介隔有機底層膜、含矽膜等抗蝕劑底層膜而積層於基板上的抗蝕劑膜進行曝光及顯影，從而形成抗蝕劑圖案。該製程中，以該抗蝕劑圖案為遮罩而對抗蝕劑底層膜進行蝕刻，並以所獲得的抗蝕劑底層膜圖案為遮罩，進而對基板進行蝕刻，藉此可於半導體基板上形成所期望的圖案。

【0003】 近年來，進一步推進半導體元件的高積體化，所使用的曝光光有自 KrF 準分子雷射（248 nm）、ArF 準分子雷射（波長 193 nm）短波長化至極紫外線（Extreme Ultraviolet）（13.5 nm，以下亦稱為「EUV」）的傾向。對抗蝕劑底層膜形成用組成物進行了各種研究（參照國際公開第 2013/141015 號）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]國際公開第 2013/141015 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 對抗蝕劑底層膜要求抗蝕劑組成物對於溶媒的耐溶媒性或抑制抗蝕劑膜底部處的圖案的下擺來確保抗蝕劑圖案的矩形性的圖案矩形性。

【0006】 本發明是基於以上所述的事實情況而成，其目的在於提供一種能夠形成耐溶媒性及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及半導體基板的製造方法。

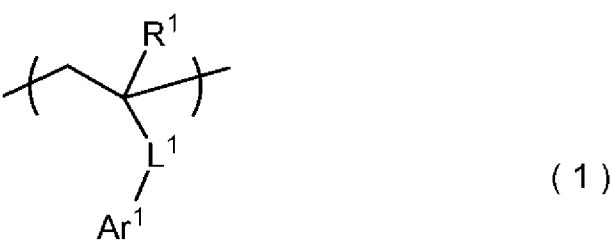
[解決課題之手段]

【0007】 本發明於一實施方式中是有關於一種抗蝕劑底層膜形成用組成物，包含：

聚合物（以下，亦稱為「[A]聚合物」），具有下述式（1）所表示的重複單元；以及

溶媒（以下，亦稱為「[B]溶媒」）。

[化 1]



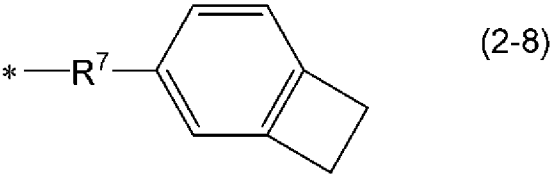
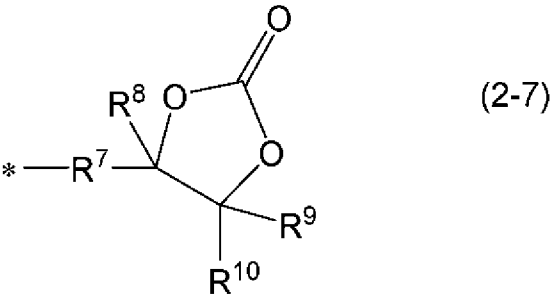
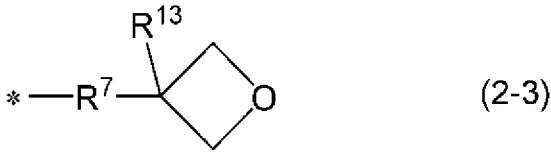
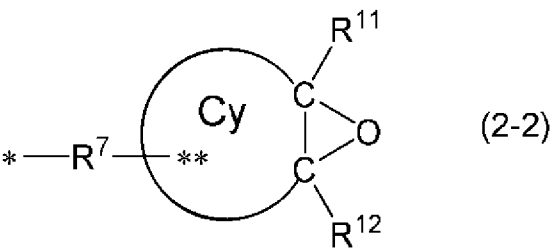
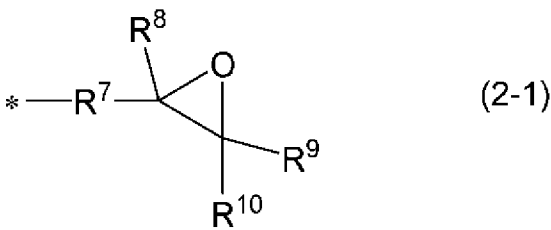
（式（1）中，

R¹ 為氫原子或者經取代或未經取代的碳數 1～20 的一價烴基；

L^1 為單鍵或二價連結基；

Ar^1 為具有環員數 6~20 的芳香環的一價基；所述芳香環經至少一個鹵素原子取代； Ar^1 具有選自由下述式(2-1)所表示的基、下述式(2-2)所表示的基、下述式(2-3)所表示的基、下述式(2-4)所表示的基、下述式(2-5)所表示的基、下述式(2-6)所表示的基、下述式(2-7)所表示的基及下述式(2-8)所表示的基所組成的群組中的至少一個基（以下，亦稱為「特定基」）

[化 2]



(式(2-1)～式(2-8)中，*是與構成 Ar¹ 的原子的鍵結鍵，

R^7 為碳數 1～20 的二價有機基或單鍵；

式 (2-1) 及式 (2-7) 中， R^8 、 R^9 及 R^{10} 分別獨立地為氫原子或碳數 1～20 的一價有機基；

式 (2-2) 中，**是與構成 Cy 的原子的鍵結鍵；Cy 是與式中的兩個碳原子一起構成的環員數 3～20 的環結構； R^{11} 為氫原子、碳數 1～20 的一價有機基或與**的鍵結鍵； R^{12} 為氫原子或碳數 1～20 的一價有機基；

式 (2-3) 中， R^{13} 為氫原子或碳數 1～20 的一價有機基)

【0008】 本發明於另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塗敷抗蝕劑膜形成用組成物的步驟；

利用放射線對藉由所述抗蝕劑膜形成用組成物塗敷步驟而形成的抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

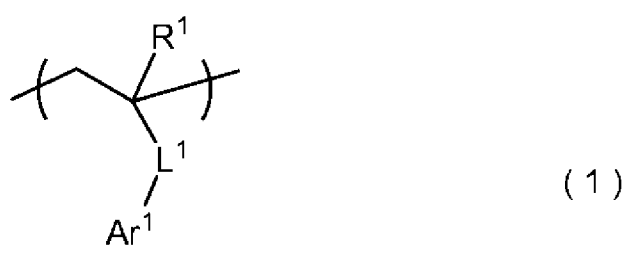
至少對經所述曝光的抗蝕劑膜進行顯影的步驟，並且

所述抗蝕劑底層膜形成用組成物包含：

聚合物，具有下述式 (1) 所表示的重複單元；以及

溶媒。

[化 3]



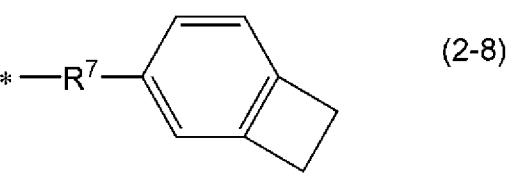
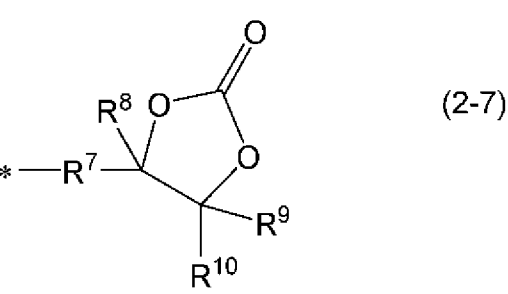
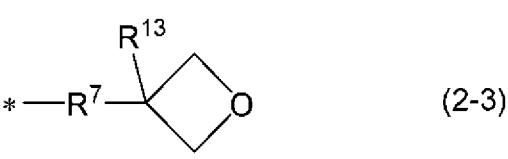
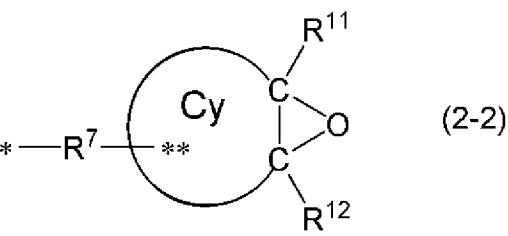
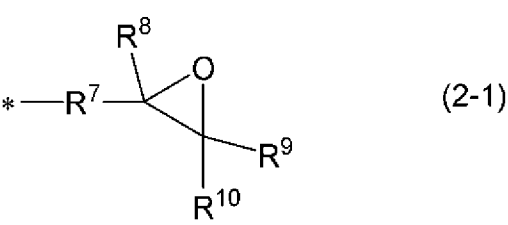
(式 (1) 中 ,

R¹ 為氫原子或者經取代或未經取代的碳數 1~20 的一價烴基 ;

L¹ 為單鍵或二價連結基 ;

Ar¹ 為具有環員數 6~20 的芳香環的一價基 ; 所述芳香環經至少一個鹵素原子取代 ; Ar¹ 具有選自由下述式 (2-1) 所表示的基、下述式 (2-2) 所表示的基、下述式 (2-3) 所表示的基、下述式 (2-4) 所表示的基、下述式 (2-5) 所表示的基、下述式 (2-6) 所表示的基、下述式 (2-7) 所表示的基及下述式 (2-8) 所表示的基所組成的群組中的至少一個基)

[化 4]



(式(2-1)~式(2-8)中,*是與構成 Ar¹ 的原子的鍵結鍵，
R⁷ 為碳數 1~20 的二價有機基或單鍵；
式(2-1)及式(2-7)中，R⁸、R⁹及 R¹⁰ 分別獨立地為氫原子

或碳數 1~20 的一價有機基；

式(2-2)中，**是與構成 Cy 的原子的鍵結鍵；Cy 是與式中的兩個碳原子一起構成的環員數 3~20 的環結構； R^{11} 為氫原子、碳數 1~20 的一價有機基或與**的鍵結鍵； R^{12} 為氫原子或碳數 1~20 的一價有機基；

式(2-3)中， R^{13} 為氫原子或碳數 1~20 的一價有機基)

[發明的效果]

【0009】 根據該抗蝕劑底層膜形成用組成物，可形成耐溶媒性及圖案矩形性優異的膜。根據該半導體基板的製造方法，由於使用能夠形成耐溶媒性及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半導體基板。因此，該些可適宜地用於半導體元件的製造等。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0010】 以下，對本發明的各實施方式的抗蝕劑底層膜形成用組成物及半導體基板的製造方法進行詳細說明。另外，於實施方式中適宜的態樣的組合亦較佳。

【0011】 《抗蝕劑底層膜形成用組成物》

抗蝕劑底層膜形成用組成物（以下，亦稱為「組成物」）含有[A]聚合物以及[B]溶媒。該組成物亦可於不損及本發明的效果的範圍內含有任意成分。

【0012】 該組成物適宜用作被供於利用極紫外線進行的曝光中的抗蝕劑膜的底層膜形成用組成物。作為抗蝕劑膜形成用組成物，例如可列舉：含有感放射線性酸產生劑的正型或負型的化學增幅型抗蝕劑組成物、含有鹼可溶性樹脂與醌二疊氮系感光劑的正型抗蝕劑組成物、含有鹼可溶性樹脂與交聯劑的負型抗蝕劑組成物、含有錫、鋯、鉛等金屬的含金屬抗蝕劑組成物等。由該組成物形成的底層膜含有來源於[A]聚合物的鹵素原子，因此基於極紫外線的吸收的二次電子的產生效率變高。其結果，於利用極紫外線進行的曝光時，於有機抗蝕劑膜中的底層膜側的界面區域產生充分的溶解性差異，或者促進含金屬抗蝕劑膜的不溶化，藉此可抑制抗蝕劑膜底部處的圖案的下擺，確保抗蝕劑圖案的矩形性。另外，由於[A]聚合物具有特定基，因此在所獲得的抗蝕劑底層膜中形成交聯結構，可降低相對於有機溶媒而言的溶解性。作為金屬或金屬化合物於含金屬抗蝕劑組成物中的溶媒以外的成分中所佔的含有比例的下限，較佳為 50 質量%，更佳為 70 質量%，進而佳為 80 質量%，特佳為 85 質量%。作為所述含有比例的上限，例如可列舉 100 質量%、95 質量%。

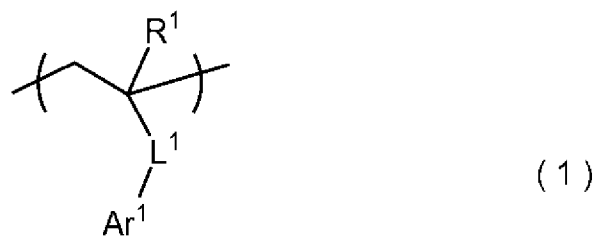
【0013】 以下，對該組成物所含有的各成分進行說明。

【0014】 <[A]聚合物>

[A]聚合物具有下述式(1)所表示的重複單元(以下，亦稱為「重複單元(1)」)。[A]聚合物可含有一種或兩種以上的重複單元(1)。[A]化合物亦可具有除重複單元(1)以外的重複單元。該組

成物可含有一種或兩種以上的[A]聚合物。

[化 5]



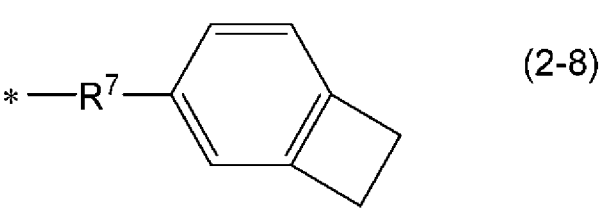
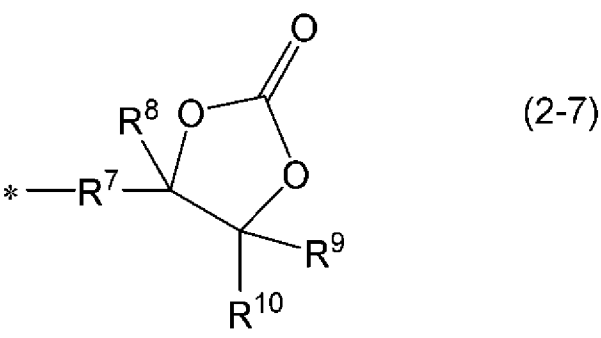
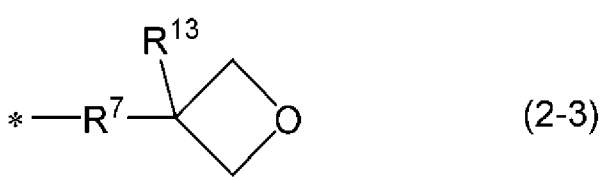
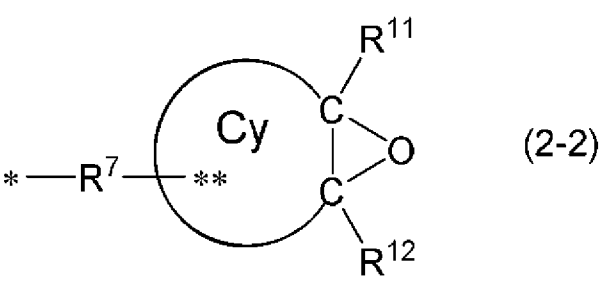
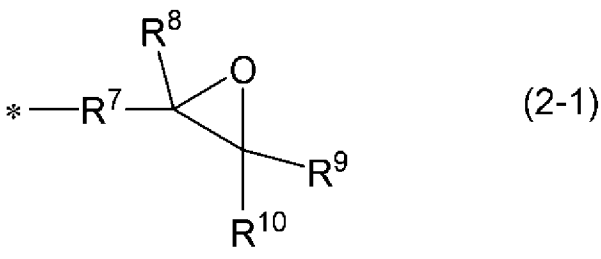
（式（1）中，

R¹ 為氫原子或者經取代或未經取代的碳數 1～20 的一價烴基；

L¹ 為單鍵或二價連結基；

Ar¹ 為具有環員數 6～20 的芳香環的一價基；所述芳香環經至少一個鹵素原子取代；Ar¹ 具有選自由下述式(2-1)所表示的基、下述式(2-2)所表示的基、下述式(2-3)所表示的基、下述式(2-4)所表示的基、下述式(2-5)所表示的基、下述式(2-6)所表示的基、下述式(2-7)所表示的基及下述式(2-8)所表示的基所組成的群組中的至少一個基)

[化 6]



(式(2-1)~式(2-8)中,*是與構成 Ar^1 的原子的鍵結鍵,
 R^7 為碳數 1~20 的二價有機基或單鍵;

式(2-1)及式(2-7)中, R^8 、 R^9 及 R^{10} 分別獨立地為氫原子
 或碳數 1~20 的一價有機基;

式(2-2)中,**是與構成 Cy 的原子的鍵結鍵; Cy 是與式中的
 兩個碳原子一起構成的環員數 3~20 的環結構; R^{11} 為氫原子、
 碳數 1~20 的一價有機基或與**的鍵結鍵; R^{12} 為氫原子或碳數 1
 ~20 的一價有機基;

式(2-3)中, R^{13} 為氫原子或碳數 1~20 的一價有機基)

【0015】 所述式(1)中,作為 R^1 所表示的碳數 1~20 的一價烴
 基,並無特別限定,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 的一價芳香族烴基或該些的
 組合等。

【0016】 作為碳數 1~20 的一價鏈狀烴基,例如可列舉:甲基、乙
 基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、異
 戊基、新戊基等烷基;乙烯基、丙烯基、丁烯基等烯基;乙炔基、
 丙炔基、丁炔基等炔基等。

【0017】 作為碳數 3~20 的一價脂環式烴基,例如可列舉:環戊
 基、環己基等環烷基;環丙烯基、環戊烯基、環己烯基等環烯基;
 降冰片基、金剛烷基、三環癸基等橋聯環飽和烴基;降冰片烯基、
 三環癸烯基等橋聯環不飽和烴基等。

【0018】 作為碳數 6~20 的一價芳香族烴基，可列舉：苯基、甲苯基、萘基、蒽基、茈基、芴基、9-亞甲基芴基等。

【0019】 於 R^1 具有取代基的情況下，作為取代基，例如可列舉：碳數 1~10 的一價鏈狀烴基；氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子；甲氧基、乙氧基、丙氧基等烷氧基；甲氧基羰基、乙氧基羰基等烷氧基羰基；甲氧基羰氧基、乙氧基羰氧基等烷氧基羰氧基；甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基等醯基；氰基；硝基等。

【0020】 其中，作為 R^1 ，就提供重複單元 (1) 的單量體的共聚性的方面而言，較佳為氫原子或甲基。

【0021】 所述式 (1) 中，作為 L^1 所表示的二價連結基，例如可列舉：碳數 1~20 的二價烴基、二價含雜原子的基、於所述碳數 1~20 的二價烴基的碳-碳間具有所述二價含雜原子的基的基、利用一價含雜原子的基對所述烴基所具有的氫原子的一部分或全部進行取代而成的基或者該些的組合等。

【0022】 作為碳數 1~20 的二價烴基，可適宜地採用自所述 R^1 所表示的碳數 1~20 的一價烴基中去除一個氫原子而成的基，較佳為自苯基中去除一個氫原子而成的基、自 9-亞甲基芴基中去除一個氫原子而成的基。

【0023】 作為構成二價或一價的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。

【0024】 作為二價含雜原子的基，例如可列舉： $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CS}-$ 、 $-\text{NR}'-$ 、

-O-、-S-、-SO₂-或將該些組合而成的基等。R'為氫原子或碳數 1～10 的烴基。作為二價含雜原子的基，較佳為：-CO-O-、-CO-NH-、-O-。

【0025】 作為一價含雜原子的基，例如可列舉：烴基、氫硫基 (sulfanyl)、氰基、硝基、羧基、胺基、鹵素原子等。

【0026】 所述式 (1) 中，作為 Ar¹ 中的環員數 6～20 的芳香環，例如可列舉：苯環、萘環、蒽環、茚環、芘環等芳香族烴環；吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、噻嗪環、三嗪環等芳香族雜環或該些的組合等。所述 Ar¹ 的芳香環較佳為苯環、萘環、蒽環或芘環，更佳為苯環或萘環，進而佳為苯環。

【0027】 所述芳香環經至少一個鹵素原子取代。所述芳香環較佳為經至少兩個鹵素原子取代。該情況下，多個鹵素原子相互相同或不同。作為鹵素原子，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子。所述鹵素原子較佳為碘原子。

【0028】 所述式 (2-1)～式 (2-8) 中，作為 R⁷ 所表示的碳數 1～20 的二價有機基，可適宜地採用所述式 (1) 的 L¹ 所表示的二價連結基。

【0029】 作為 R⁷，較佳為碳數 1～10 的二價烴基與二價含雜原子的基的組合，更佳為甲烷二基、乙烷二基、丙烷二基、苯二基或該些的組合與-O-、-CO-或者該些的組合的組合。

【0030】 所述式 (2-1)～式 (2-3) 及式 (2-7) 中，作為 R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹² 及 R¹³ (以下，亦表述為「R⁸～R¹³」) 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-碳間或所述烴基的末端具有二價含雜原子的基的基、利用一價含雜原子的基對所述烴基所具有的氫原子的一部分或全部進行取代而成的基或者該些的組合等。再者，所謂「有機基」是具有至少一個碳原子的基。

【0031】 作為 $R^8 \sim R^{13}$ 中的碳數 1~20 的一價烴基，可適宜地採用所述式 (1) 的 R^1 所表示的碳數 1~20 的一價烴基。

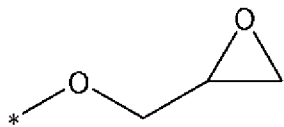
【0032】 作為 $R^8 \sim R^{13}$ 中的二價含雜原子的基及一價含雜原子的基，可適宜地採用所述式 (1) 的 L^1 中的二價含雜原子的基及一價含雜原子的基。

【0033】 $R^8 \sim R^{13}$ 較佳為均為氫原子。

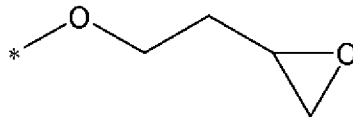
【0034】 所述式 (2-2) 中，作為 Cy 所表示的與式中的兩個碳原子一起構成的環員數 3~20 的環結構，可適宜地採用所述式 (1) 的 R^1 中的碳數 3~20 的一價脂環式烴所對應的環結構。作為 Cy，較佳為碳數 5~10 的環烷烴環，更佳為環戊烷環、環己烷環、環庚烷環。

【0035】 所述式 (2-1) 所表示的基的具體例例如可列舉下述式 (2-1-1) ~ 式 (2-1-10) 所表示的結構。

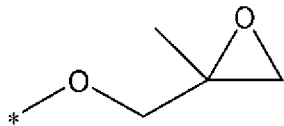
[化 7]



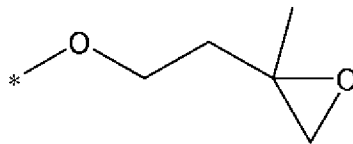
(2-1-1)



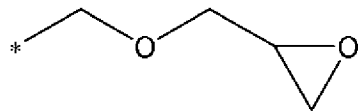
(2-1-2)



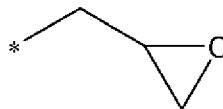
(2-1-3)



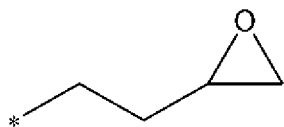
(2-1-4)



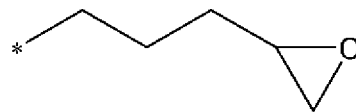
(2-1-5)



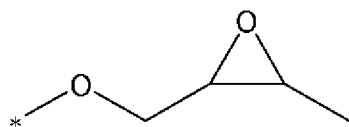
(2-1-6)



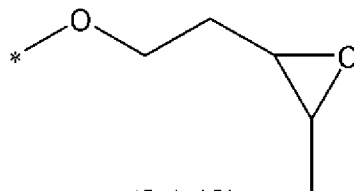
(2-1-7)



(2-1-8)



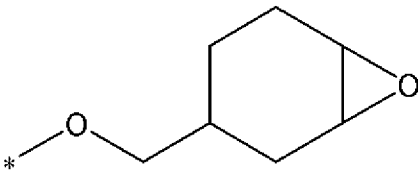
(2-1-9)



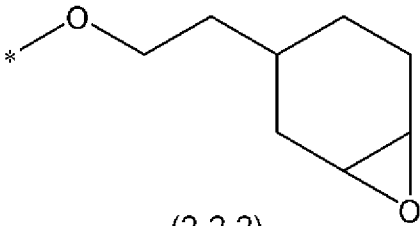
(2-1-10)

【0036】 所述式（2-2）所表示的基的具體例例如可列舉下述式（2-2-1）～式（2-2-6）所表示的結構。

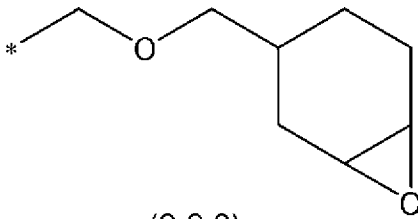
[化 8]



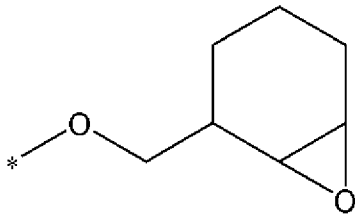
(2-2-1)



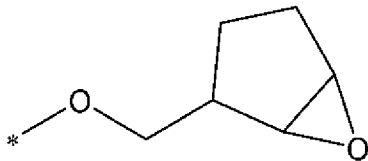
(2-2-2)



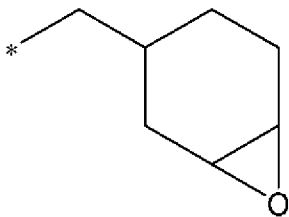
(2-2-3)



(2-2-4)



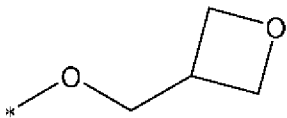
(2-2-5)



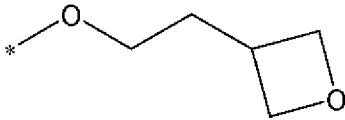
(2-2-6)

【0037】 所述式（2-3）所表示的基的具體例例如可列舉下述式（2-3-1）～式（2-3-6）所表示的結構。

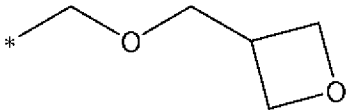
[化 9]



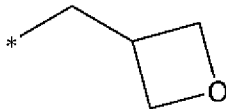
(2-3-1)



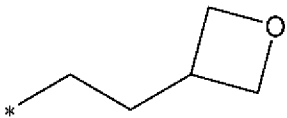
(2-3-2)



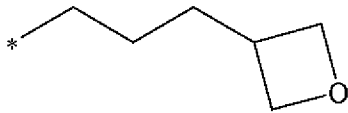
(2-3-3)



(2-3-4)



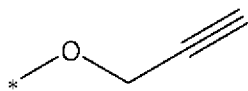
(2-3-5)



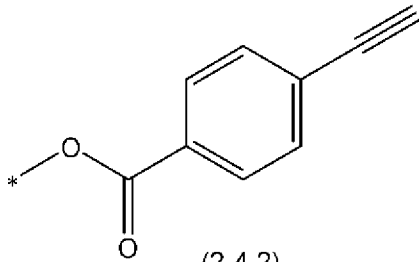
(2-3-6)

【0038】 所述式（2-4）所表示的基的具體例例如可列舉下述式（2-4-1）～式（2-4-6）所表示的結構。

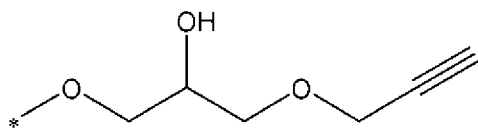
[化 10]



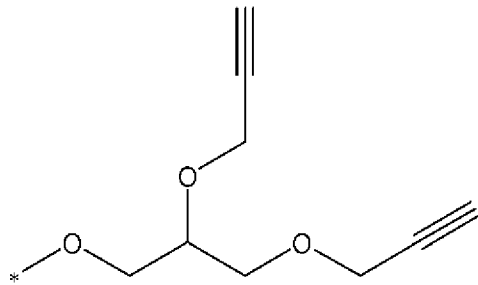
(2-4-1)



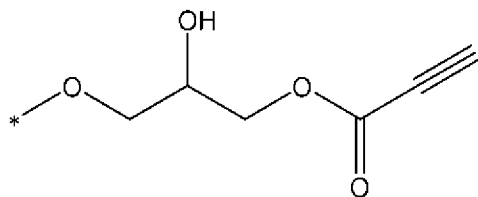
(2-4-2)



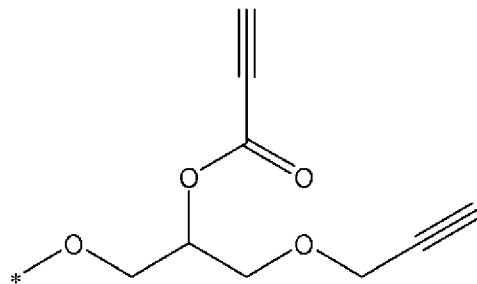
(2-4-3)



(2-4-4)



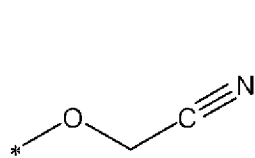
(2-4-5)



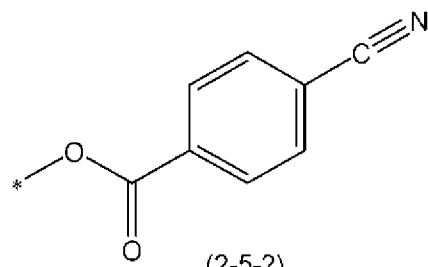
(2-4-6)

【0039】 所述式（2-5）所表示的基的具體例例如可列舉下述式（2-5-1）～式（2-5-6）所表示的結構。

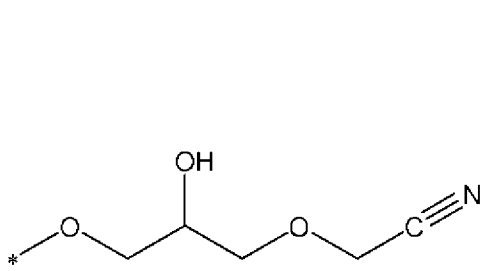
[化 11]



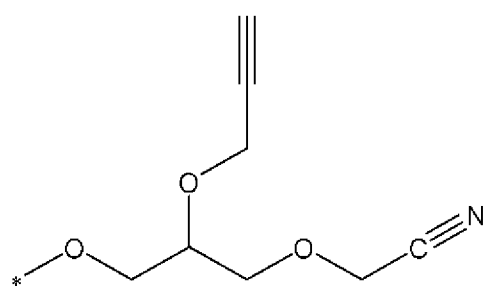
(2-5-1)



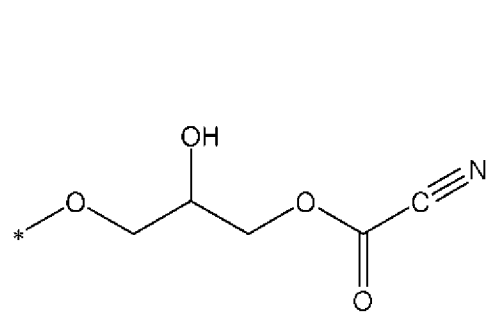
(2-5-2)



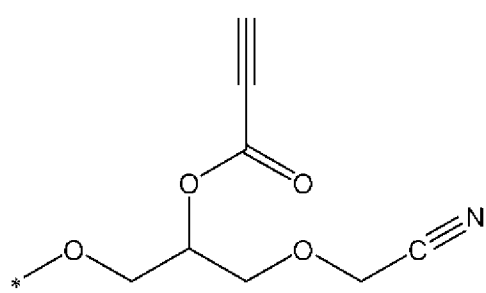
(2-5-3)



(2-5-4)



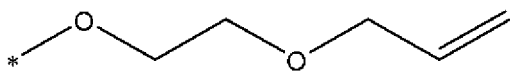
(2-5-5)



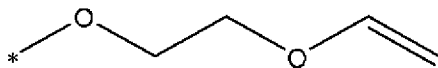
(2-5-6)

【0040】 所述式(2-6)所表示的基的具體例例如可列舉下述式(2-6-1)～式(2-6-3)所表示的結構。

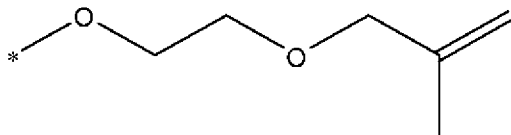
[化 12]



(2-6-1)



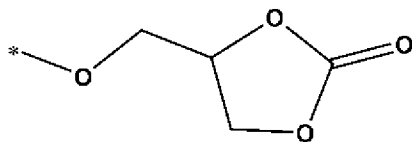
(2-6-2)



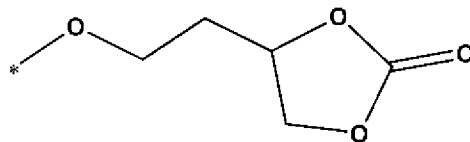
(2-6-3)

【0041】 所述式（2-7）所表示的基的具體例例如可列舉下述式（2-7-1）～式（2-7-2）所表示的結構。

[化 13]



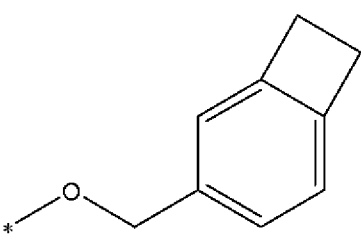
(2-7-1)



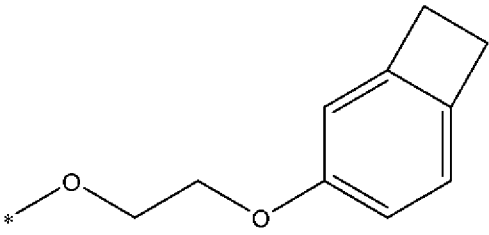
(2-7-2)

【0042】 所述式（2-8）所表示的基的具體例例如可列舉下述式（2-8-1）～式（2-8-2）所表示的結構。

[化 14]



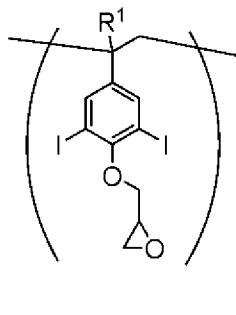
(2-8-1)



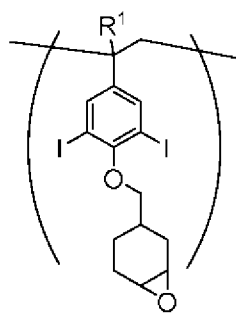
(2-8-2)

【0043】 作為重複單元（1）的具體例，例如可列舉下述式（1-1）～式（1-15）所表示的重複單元等。

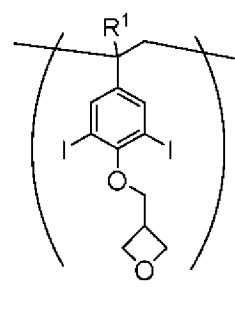
【0044】 [化 15]



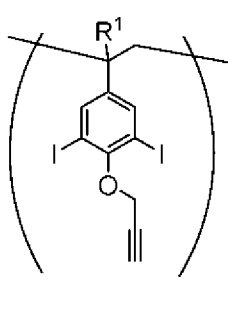
(1-1)



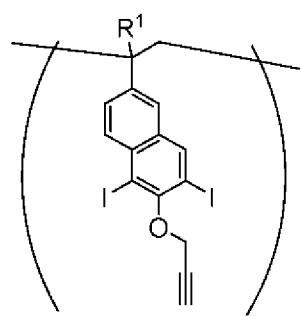
(1-2)



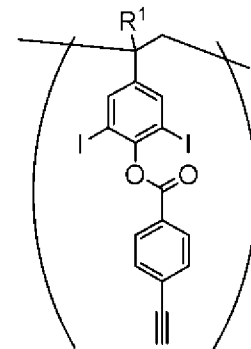
(1-3)



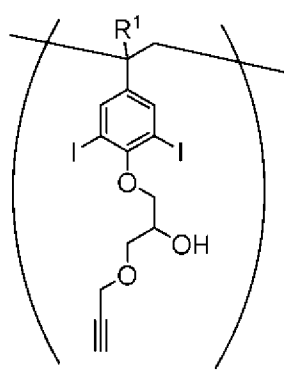
(1-4)



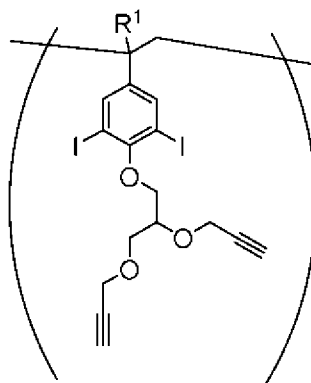
(1-5)



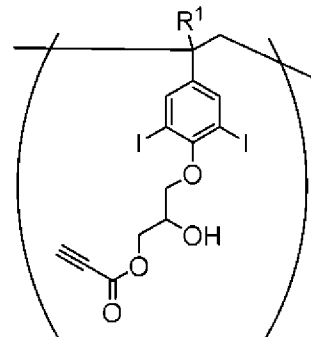
(1-6)



(1-7)

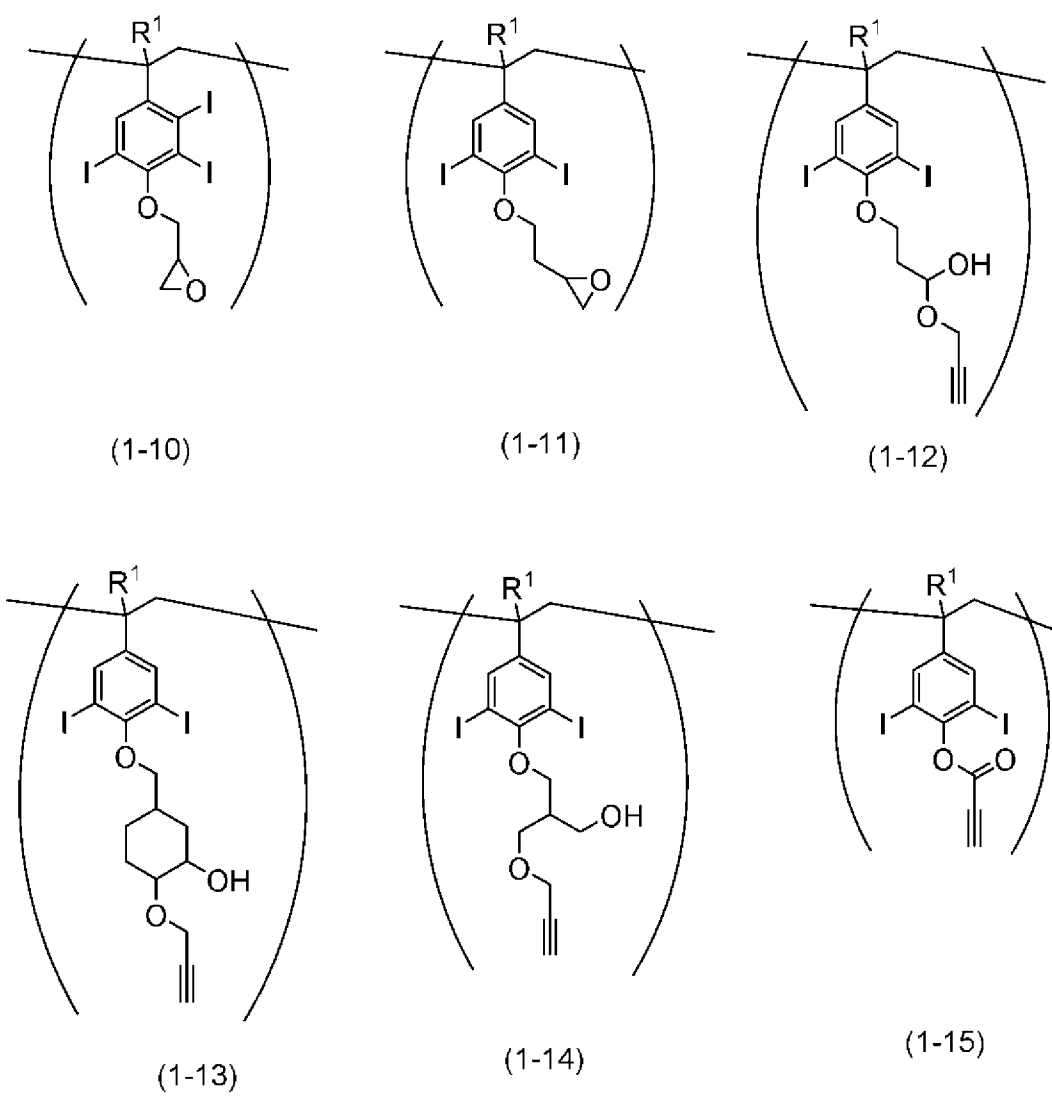


(1-8)



(1-9)

【0045】 [化 16]

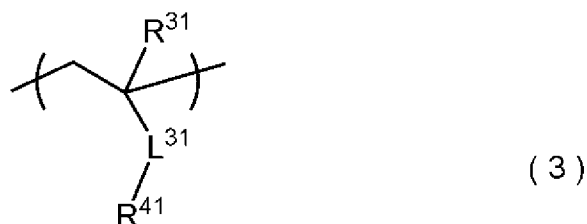


【0046】 所述式（1-1）～式（1-15）中，R¹與所述式（1）為相同含義。

【0047】 重複單元（1）於構成[A]聚合物的所有重複單元中所佔的含有比例（於存在多種的情況下為合計含有比例）的下限較佳為 10 莫耳%，更佳為 30 莫耳%，進而佳為 75 莫耳%。所述含有比例的上限可為 100 莫耳%，即[A]聚合物可為重複單元（1）的均聚物。於[A]聚合物為共聚物的情況下，重複單元（1）的含有比例的上限可為 99 莫耳%，亦可為 95 莫耳%。

【0048】 [A]聚合物亦可更具有下述式(3)所表示的重複單元(為所述式(1)的情況除外)(以下，亦稱為「重複單元(2)」)。[A]聚合物可具有一種或兩種以上的重複單元(2)。

[化 17]



【0049】 所述式(3)中， R^{31} 為氫原子或者經取代或未經取代的碳數 1~20 的一價烴基。 L^{31} 為單鍵或二價連結基。 R^{41} 為碳數 1~20 的一價有機基。

【0050】 作為 R^{31} 所表示的碳數 1~20 的一價烴基，可適宜地採用所述式(1)中的 R^1 所表示的碳數 1~20 的一價烴基。於 R^{31} 具有取代基的情況下，可適宜地採用所述式(1)的 R^1 可具有的取代基。

【0051】 作為 R^{31} 所表示的二價連結基，可適宜地採用所述式(1)中的 L^1 所表示的二價連結基。作為 L^{31} ，較佳為單鍵。

【0052】 作為 R^{41} 所表示的碳數 1~20 的一價有機基，可適宜地採用所述式(2-1)、式(2-2)及式(2-3)的 $R^8 \sim R^{13}$ 所表示的碳數 1~20 的一價有機基。作為該一價有機基，亦適宜為經取代或未經取代的一價雜環基。

【0053】 作為所述雜環基，可列舉自芳香族雜環結構中除去一個氫原子而成的基及自脂肪族雜環結構中除去一個氫原子而成的基。藉由導入雜原子而具有芳香族性的五員環的芳香族結構亦包含於雜環結構中。作為雜原子，可列舉：氧原子、氮原子、硫原子等。

【0054】 作為所述芳香族雜環結構，例如可列舉：

呋喃、吡喃、苯並呋喃、苯並吡喃等含氧原子的芳香族雜環結構；

吡咯、咪唑、吡啶、嘧啶、吡嗪、吡啶、喹啉、異喹啉、吡啶、吩嗪、吡嗪等含氮原子的芳香族雜環結構；

噻吩等含硫原子的芳香族雜環結構；

噻唑、苯並噻唑、噻嗪、噁嗪等含有多個雜原子的芳香族雜環結構等。

【0055】 作為所述脂肪族雜環結構，例如可列舉：

氧雜環丙烷、氧雜環丁烷、四氫呋喃、四氫吡喃、二氧雜環戊烷、二噁烷等含氧原子的脂肪族雜環結構；

氮丙啶、吡咯啶、吡啶啶、哌啶、哌嗪等含氮原子的脂肪族雜環結構；

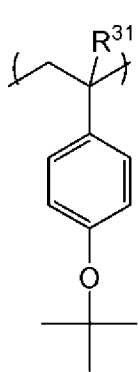
硫環丁烷 (thietane)、硫雜環戊烷、噻烷等含硫原子的脂肪族雜環結構；

噁唑啉、嗎啉、氧硫雜環戊烷 (oxathiolane)、噁嗪、硫代嗎啉等含有多個雜原子的脂肪族雜環結構、苯並噁嗪等脂肪族雜環結構與芳香環結構組合而成的結構等。

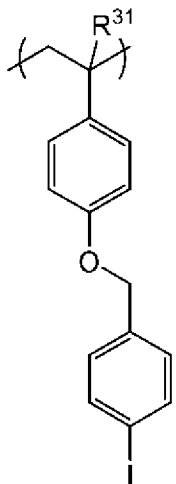
【0056】 作為環狀結構，亦可列舉：內酯結構、環狀碳酸酯結構、
磺內酯結構及包含環狀縮醛的結構。

【0057】 作為重複單元（2）的具體例，例如可列舉下述式（3-1）
～式（3-20）所表示的重複單元等。

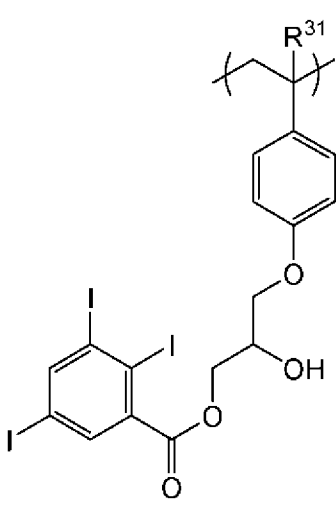
【0058】 [化 18]



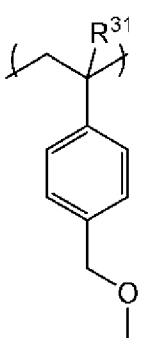
(3-1)



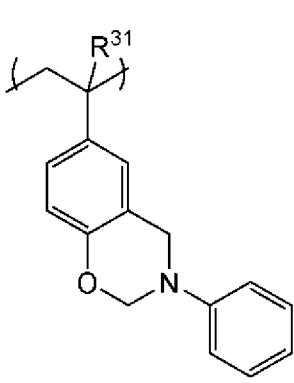
(3-2)



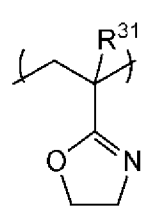
(3-3)



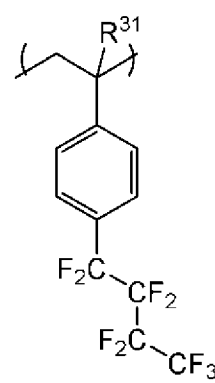
(3-4)



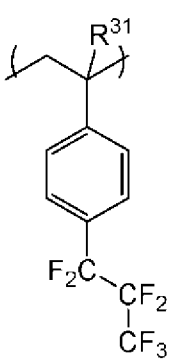
(3-5)



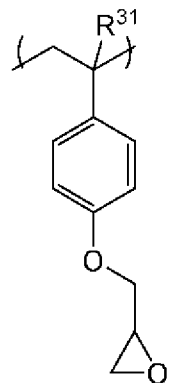
(3-6)



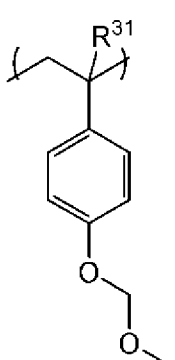
(3-7)



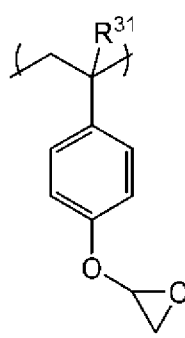
(3-8)



(3-9)

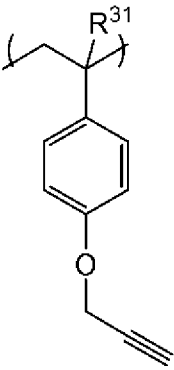


(3-10)

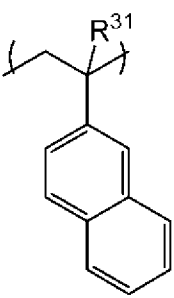


(3-11)

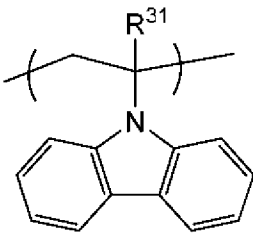
【0059】 [化 19]



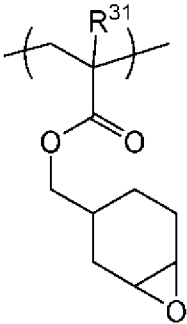
(3-12)



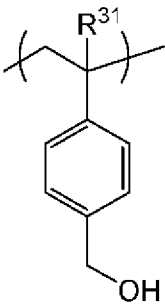
(3-13)



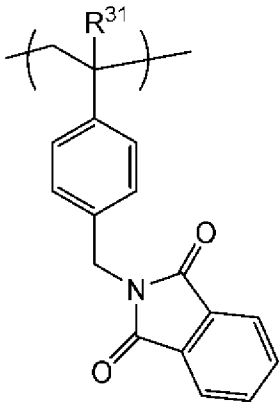
(3-14)



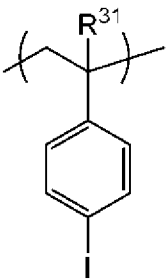
(3-15)



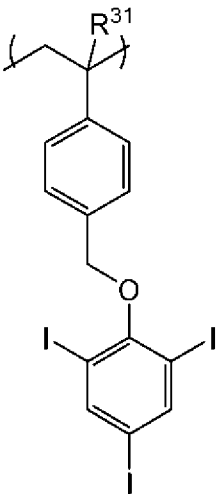
(3-16)



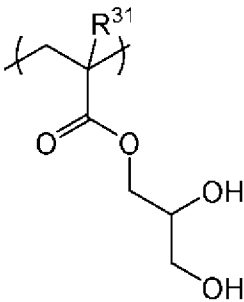
(3-17)



(3-18)



(3-19)



(3-20)

【0060】 所述式(3-1)～式(3-20)中， R^{31} 與所述式(3)為相同含義。

【0061】 於[A]聚合物包含重複單元(2)的情況下，重複單元(2)於構成[A]聚合物的所有重複單元中所佔的含有比例(於存在多種的情況下為合計含有比例)的下限較佳為 5 莫耳%，更佳為 10 莫耳%，進而佳為 15 莫耳%。所述含量的上限較佳為 90 莫耳%，更佳為 85 莫耳%，進而佳為 80 莫耳%。

【0062】 [A]聚合物亦可具有包含磷酸酯結構的重複單元、源自馬來酸、馬來酸酐、馬來醯亞胺衍生物等的重複單元、包含磺醯亞胺鹽結構或磺醯胺鹽結構、醯亞胺鹽結構等藉由曝光而產生酸的結構的重複單元等作為其他重複單元。於[A]聚合物包含其他重複單元的情況下，其他重複單元於構成[A]聚合物的所有重複單元中所佔的含有比例(於存在多種的情況下為合計含有比例)的下限較佳為 1 莫耳%，更佳為 5 莫耳%，進而佳為 10 莫耳%。所述含量的上限較佳為 90 莫耳%，更佳為 85 莫耳%，進而佳為 80 莫耳%。

【0063】 作為[A]聚合物的重量平均分子量的下限，較佳為 1000，更佳為 1500，進而佳為 2000，特佳為 2500。作為所述分子量的上限，較佳為 10000，更佳為 8000，進而佳為 6000，特佳為 5000。再者，重量平均分子量的測定方法基於實施例的記載。

【0064】 作為該抗蝕劑底層膜形成用組成物中的[A]聚合物的含有比例的下限，於[A]聚合物及[B]溶媒的合計質量中較佳為 0.05 質量%，更佳為 0.1 質量%，進而佳為 0.15 質量%，特佳為 0.2 質

量%。作為所述含有比例的上限，於[A]聚合物及[B]溶媒的合計質量中較佳為 1 質量%，更佳為 0.8 質量%，進而佳為 0.6 質量%，特佳為 0.4 質量%。

【0065】 [A]聚合物於抗蝕劑底層膜形成用組成物中的除[B]溶媒以外的成分中所佔的含有比例的下限較佳為 10 質量%，更佳為 20 質量%，進而佳為 30 質量%。所述含有比例的上限較佳為 100 質量%，但亦可為 90 質量%，亦可為 85 質量%。

【0066】 [[A]聚合物的合成方法]

[A]聚合物可藉由根據單量體的種類來進行自由基聚合、離子聚合、縮聚、加聚合、加成縮合等來合成。例如，於藉由自由基聚合來合成[A]聚合物的情況下，可藉由如下方式來合成：使用自由基聚合起始劑等，使提供各結構單元的單量體於適當的溶劑中進行聚合。

【0067】 作為所述自由基聚合起始劑，可列舉：偶氮雙異丁腈（Azobisisobutyronitrile，AIBN）、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(2-環丙基丙腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯、二甲基-2,2'-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)等偶氮系自由基起始劑；過氧化苯甲醯、第三丁基過氧化氫、枯烯過氧化氫等過氧化物系自由基起始劑等。該些自由基起始劑可單獨使用一種或將兩種以上混合使用。

【0068】 作為所述聚合中所使用的溶劑，可適宜地採用後述的[B]溶媒。該些用於聚合中的溶劑可單獨使用一種或併用兩種以上。

【0069】 作為所述聚合中的反應溫度，通常為 40℃～150℃，較佳為 50℃～120℃。作為反應時間，通常為 1 小時～48 小時，較佳為 1 小時～24 小時。

【0070】 <[B]溶媒>

[B]溶媒若可將[A]聚合物及視需要含有的任意成分溶解或分散，則並無特別限定。

【0071】 作為[B]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、水等。[B]溶媒可單獨使用一種或將兩種以上組合使用。

【0072】 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。

【0073】 作為酯系溶媒，例如可列舉：碳酸二乙酯、碳數仲丙酯等碳酸酯系溶媒；乙酸甲酯、乙酸乙酯等乙酸單酯系溶媒；1,6-二乙醯氧基己烷等乙酸二酯系溶媒； 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。

【0074】 作為醇系溶媒，例如可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇、4-甲基-2-戊醇、2,2-二甲基-1-丙醇等單醇系溶媒；乙二醇、1,2-丙二醇等多元醇系溶媒等。

【0075】 作為酮系溶媒，例如可列舉：甲基乙基酮、甲基異丁基酮、2-庚酮等鏈狀酮系溶媒；環己酮等環狀酮系溶媒等。

【0076】 作為醚系溶媒，例如可列舉：正丁基醚等鏈狀醚系溶媒、

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。

【0077】 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。

【0078】 作為[B]溶媒，較佳為酮系溶媒、醚系溶媒或酯系溶媒，更佳為環狀酮系溶媒、多元醇部分醚系溶媒或多元醇部分醚羧酸酯系溶媒，進而佳為環己酮、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯。

【0079】 [任意成分]

該抗蝕劑底層膜形成用組成物亦可於不損及本發明的效果的範圍內含有任意成分。作為任意成分，例如可列舉：交聯劑、酸產生劑、脫水劑、酸擴散控制劑、界面活性劑等。任意成分可單獨使用一種或將兩種以上組合使用。任意成分於[A]聚合物及任意成分的合計質量中所佔的含有比例較佳為 30 質量%以下，且更佳為 20 質量%以下。

【0080】 [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將[A]聚合物、[B]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 以下的薄膜過濾器對所獲得的混合物進行過濾來製備。

【0081】 《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「塗敷步驟（I）」）；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

底層膜上塗敷抗蝕劑膜形成用組成物的步驟（以下，亦稱為「塗敷步驟（II）」）；利用放射線對藉由所述抗蝕劑膜形成用組成物塗敷步驟而形成的抗蝕劑膜進行曝光的步驟（以下，亦稱為「曝光步驟」）；以及至少對經所述曝光的抗蝕劑膜進行顯影的步驟（以下，亦稱為「顯影步驟」）。

【0082】 根據該半導體基板的製造方法，於所述塗敷步驟（I）中，使用既定的抗蝕劑底層膜形成用組成物，藉此可形成耐溶媒性及圖案矩形性優異的抗蝕劑底層膜，因此可製造具有良好的圖案形狀的半導體基板。

【0083】 該半導體基板的製造方法較佳為於所述塗敷步驟（II）前更包括如下步驟：對藉由所述抗蝕劑底層膜形成用組成物塗敷步驟而形成的所述抗蝕劑底層膜以 200℃ 以上進行加熱的步驟（以下，亦稱為「加熱步驟」）。

【0084】 該半導體基板的製造方法視需要亦可於所述塗敷步驟（I）前更包括於基板上直接或間接地形成含矽膜的步驟（以下，亦稱為「含矽膜形成步驟」）。

【0085】 以下，對包括作為適宜的步驟的加熱步驟及作為任意步驟的含矽膜形成步驟時的各步驟進行說明。

【0086】 [含矽膜形成步驟]

於所述塗敷步驟（I）前進行的本步驟中，於基板上直接或間接地形成含矽膜。

【0087】 作為基板，例如可列舉矽基板、鋁基板、鎳基板、鉻基板、

鉬基板、鎢基板、銅基板、鈮基板、鈦基板等金屬或半金屬基板等，該些中，較佳為矽基板。所述基板亦可為形成有氮化矽膜、氧化鋁膜、二氧化矽膜、氮化鈮膜、氮化鈦膜等的基板。

【0088】 含矽膜可藉由含矽膜形成用組成物的塗敷、化學蒸鍍（化學氣相沈積（Chemical Vapor Deposition，CVD））法、原子層堆積（原子層沈積（Atomic Layer Deposition，ALD））等而形成。作為藉由含矽膜形成用組成物的塗敷而形成含矽膜的方法，例如可列舉藉由將含矽膜形成用組成物直接或間接地塗敷於基板，對所形成的塗敷膜進行曝光及/或加熱而使其硬化等的方法等。作為所述含矽膜形成用組成物的市售品，例如可使用「NFC SOG01」、「NFC SOG04」、「NFC SOG080」（以上為JSR（股））等。可藉由化學蒸鍍（CVD）法或原子層堆積（ALD）來形成氧化矽膜、氮化矽膜、氧氮化矽膜、非晶矽膜。

【0089】 作為所述曝光中所使用的放射線，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。

【0090】 作為對塗敷膜進行加熱時的溫度的下限，較佳為 90℃，更佳為 150℃，進而佳為 200℃。作為所述溫度的上限，較佳為 550℃，更佳為 450℃，進而佳為 300℃。

【0091】 作為含矽膜的平均厚度的下限，較佳為 1 nm，更佳為 10 nm，進而佳為 15 nm。作為所述上限，較佳為 20,000 nm，更佳為 1,000 nm，進而佳為 100 nm。含矽膜的平均厚度可與抗蝕劑底層

膜的平均厚度同樣地進行測定。

【0092】 作為於基板上間接地形成含矽膜的情況，例如可列舉於在基板上所形成的低介電絕緣膜或有機底層膜上形成含矽膜的情況等。

【0093】 [塗敷步驟 (I)]

本步驟中，於在所述基板上所形成的所述含矽膜上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，藉由產生[B]溶媒的揮發等而可形成抗蝕劑底層膜。

【0094】 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。

【0095】 再者，於在基板上直接塗敷抗蝕劑底層膜形成用組成物的情況下，只要省略所述含矽膜形成步驟即可。

【0096】 [加熱步驟]

其次，對藉由所述塗敷步驟 (I) 而形成的抗蝕劑底層膜進行加熱。藉由抗蝕劑底層膜的加熱而可促進藉由[A]聚合物中的特定基的交聯結構的形成。本步驟於塗敷步驟 (II) 前進行。

【0097】 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，雖然只要是 180°C 即可，但較佳

為 200℃，更佳為 210℃，進而佳為 220℃。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 800 秒，更佳為 400 秒，進而佳為 200 秒。

【0098】 [塗敷步驟 (II)]

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塗敷抗蝕劑膜形成用組成物。作為抗蝕劑膜形成用組成物的塗敷方法，並無特別限制，例如可列舉旋轉塗敷法等。

【0099】 更詳細地說明本步驟，例如藉由在以所形成的抗蝕劑膜成為既定的厚度的方式塗敷抗蝕劑組成物後，進行預烘烤(**prebake**) (以下，亦稱為「**PB**」)，而使塗敷膜中的溶媒揮發，藉此形成抗蝕劑膜。

【0100】 **PB** 溫度及 **PB** 時間可根據所使用的抗蝕劑膜形成用組成物的種類等而適當決定。作為 **PB** 溫度的下限，較佳為 30℃，更佳為 50℃。作為 **PB** 溫度的上限，較佳為 200℃，更佳為 150℃。作為 **PB** 時間的下限，較佳為 10 秒，更佳為 30 秒。作為 **PB** 時間的上限，較佳為 600 秒，更佳為 300 秒。

【0101】 作為於本步驟中使用的抗蝕劑膜形成用組成物，適宜為被供於利用極紫外線進行的曝光的組成物，可列舉：含有感放射線性酸產生劑的正型或負型的化學增幅型抗蝕劑組成物；或含有錫、鉛、鋅等金屬的含金屬抗蝕劑組成物等。

【0102】 [曝光步驟]

本步驟中，利用放射線對藉由所述抗蝕劑膜形成用組成物塗敷步驟而形成的抗蝕劑膜進行曝光。藉由本步驟，在抗蝕劑膜中的曝光部與未曝光部之間，於作為顯影液的鹼性液或有機溶媒中的溶解性產生差異。更詳細而言，抗蝕劑膜中的曝光部於鹼性液中的溶解性提高，或者曝光部於有機溶媒中的溶解性降低。

【0103】 作為曝光中所使用的放射線，可根據所使用的抗蝕劑膜形成用組成物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 ArF 準分子雷射光或 EUV。另外，曝光條件可根據所使用的抗蝕劑膜形成用組成物的種類等而適當決定。

【0104】 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（post exposure bake）（以下，亦稱為「PEB」）。作為 PEB 溫度及 PEB 時間，可根據所使用的抗蝕劑膜形成用組成物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 200℃，更佳為 150℃。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。

【0105】 [顯影步驟]

本步驟中，對經所述曝光的抗蝕劑膜進行顯影。此時，亦可進而對抗蝕劑底層膜的一部分進行顯影。作為該顯影中使用的顯影液，可列舉鹼水溶液（鹼顯影液）、含有機溶媒的液體（有機溶媒顯影液）等。

【0106】 作為鹼顯影用的鹼性液，並無特別限制，可使用公知的鹼性液。作為鹼顯影用的鹼性液，例如可列舉溶解有氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水、乙基胺、正丙基胺、二乙基胺、二正丙基胺、三乙基胺、甲基二乙基胺、乙基二甲基胺、三乙醇胺、四甲基氫氧化銨（tetramethyl ammonium hydroxide，TMAH）、吡咯、哌啶、膽鹼、1,8-二氮雜雙環-[5.4.0]-7-十一烯、1,5-二氮雜雙環-[4.3.0]-5-壬烯等鹼性化合物的至少一種的鹼性水溶液等。該些中，較佳為 TMAH 水溶液，更佳為 2.38 質量%TMAH 水溶液。

【0107】 作為進行有機溶媒顯影時的有機溶媒顯影液，例如可列舉與上文所述的作為[B]溶媒而例示的物質相同的物質等。作為有機溶媒顯影液，較佳為酯系溶媒、醚系溶媒、醇系溶媒、酮系溶媒及/或烴系溶媒，更佳為酮系溶媒，特佳為 2-庚酮。

【0108】 本步驟中，亦可於所述顯影後，進行清洗及/或乾燥。

【0109】 [蝕刻步驟]

本步驟中，進行以所述抗蝕劑圖案（及抗蝕劑底層膜圖案）

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。就獲得更良好的形狀的圖案的觀點而言，較佳為多次。於進行多次蝕刻的情況下，例如按照含矽膜及基板的順序依序進行蝕刻。作為蝕刻的方法，可列舉乾式蝕刻、濕式蝕刻等。就使基板的圖案的形狀更良好的觀點而言，較佳為乾式蝕刻。於該乾式蝕刻中可使用例如氧電漿等氣體電漿等。藉由所述蝕刻而可獲得具有既定的圖案的半導體基板。

【0110】 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 、 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。於以抗蝕劑底層膜的圖案為遮罩而對基板進行蝕刻的情況下，通常可使用氟系氣體。

【0111】 再者，於基板圖案形成後在基板上殘留有含矽膜的情況下，可藉由進行去除步驟來去除含矽膜。

[實施例]

【0112】 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。

【0113】 [重量平均分子量 (M_w)、數量平均分子量 (M_n)、多分

散性指標（聚合物分散性指數（polymer dispersity index，PDI）： M_w/M_n ）]

聚合物的 M_w 及 M_n 是使用東曹（Tosoh）（股）的凝膠滲透層析（Gel Permeation Chromatography，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℃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：示差折射計）來測定。PDI 是根據所求出的 M_w 及 M_n 來算出。

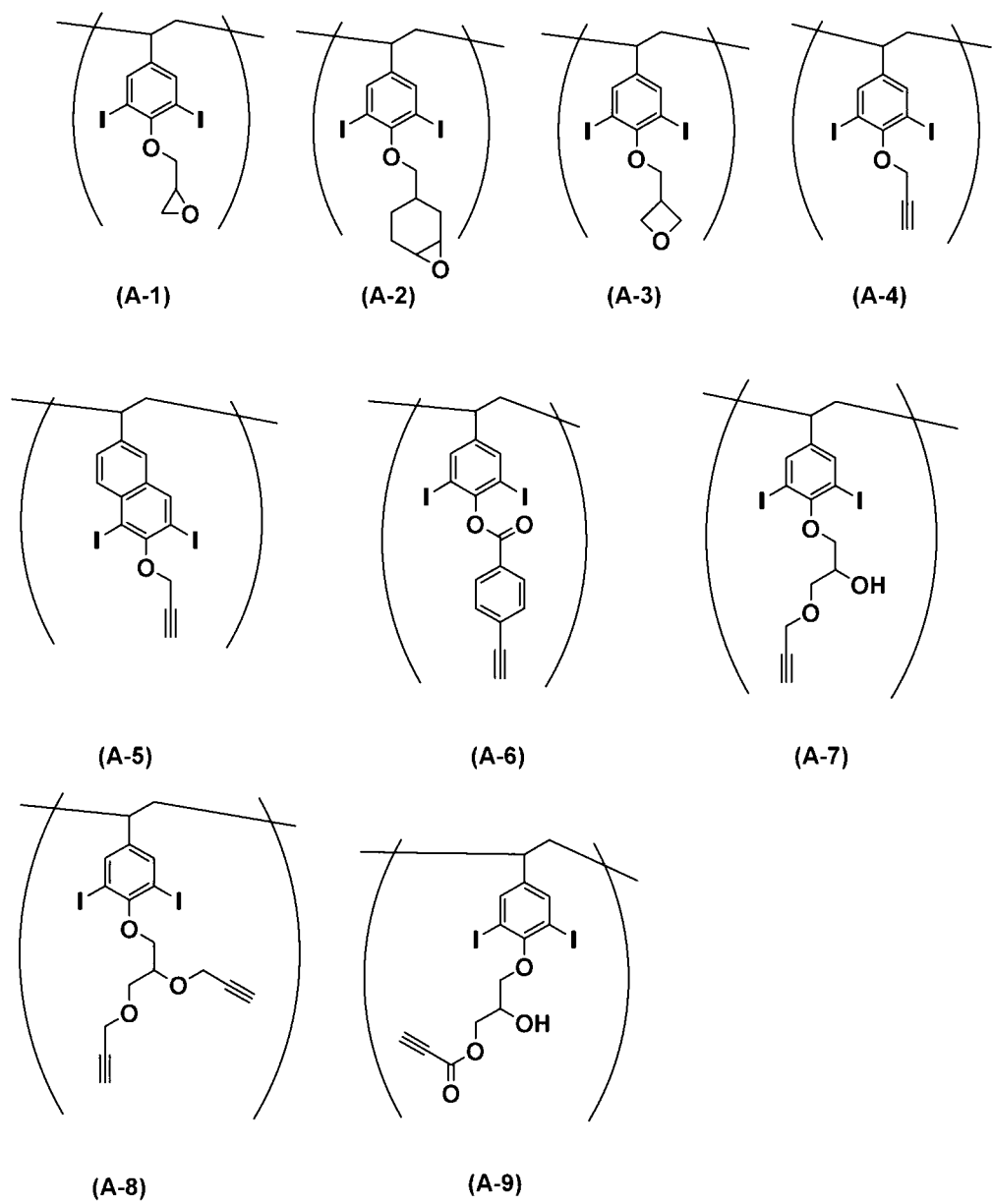
【0114】 [膜的平均厚度]

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」），於矽晶圓（基板）上所形成的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。

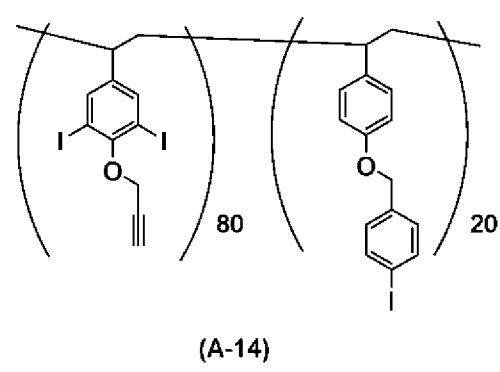
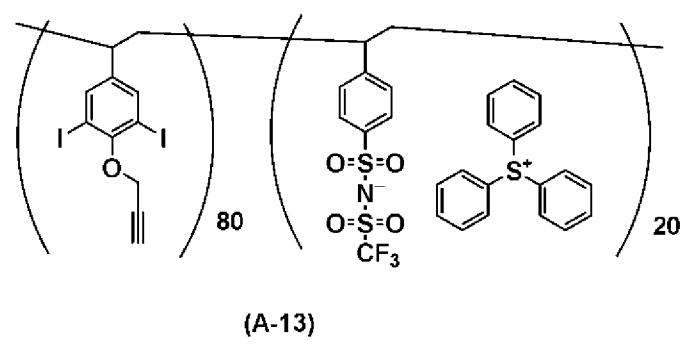
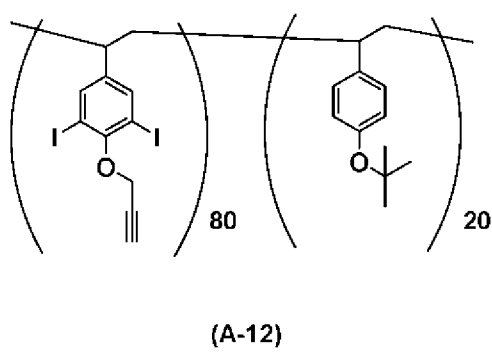
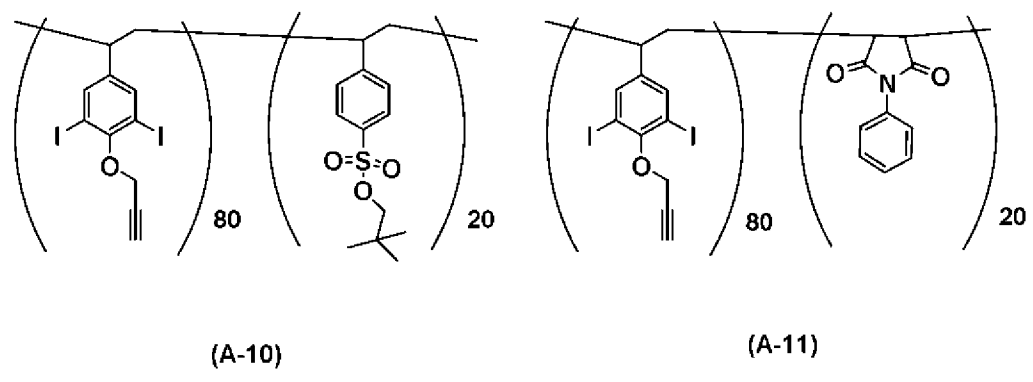
【0115】 <[A]聚合物的合成>

藉由以下所示的程序來分別合成[A]聚合物。下述合成例中所示的式中，對各重複單元標註的數字表示該重複單元的含有比例（莫耳%）。於未對重複單元標註數字的情況下，該重複單元的含有比例為 100 莫耳%。再者，組成比是藉由碳譜核磁共振（ ^{13}C -Nuclear Magnetic Resonance， ^{13}C -NMR）來確認。

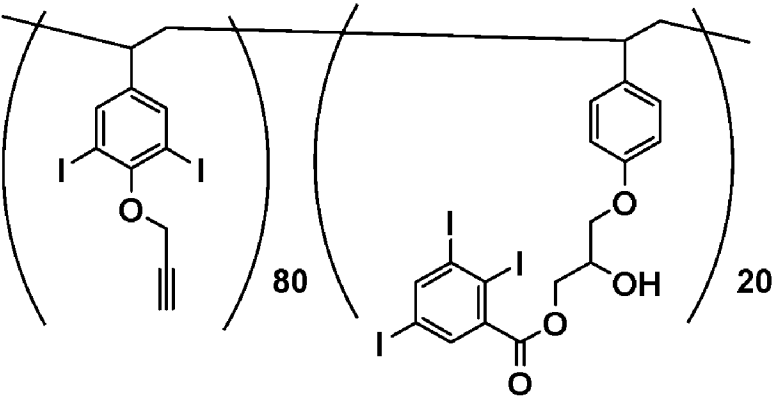
【0116】 [化 20]



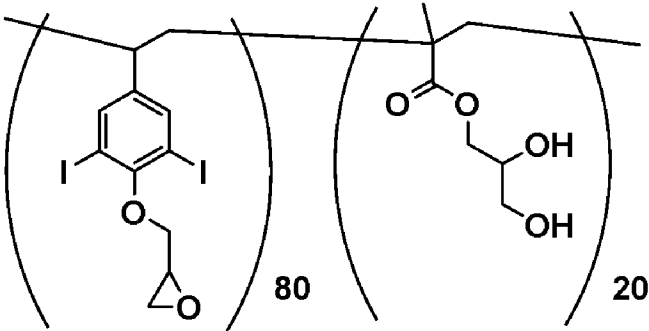
【0117】 [化 21]



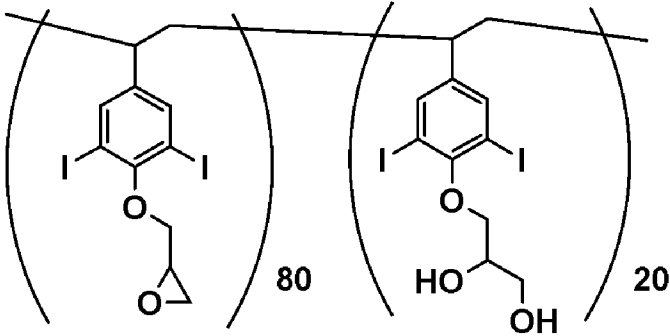
【0118】 [化 22]



(A-15)

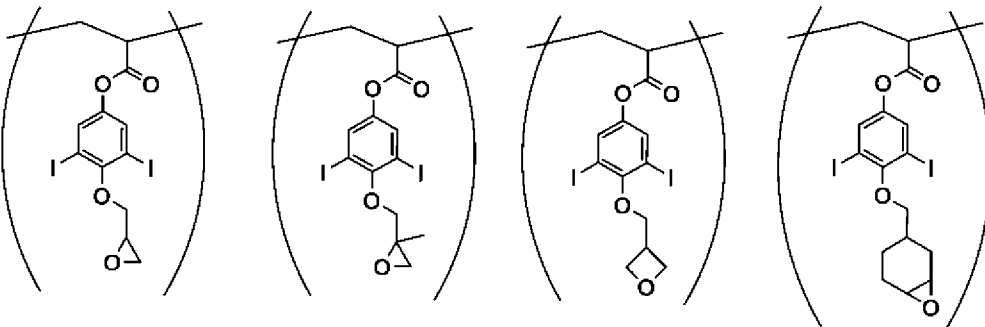


(A-16)

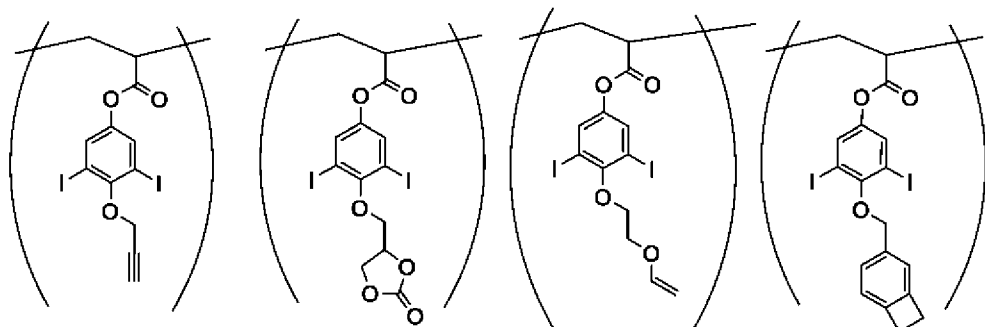


(A-17)

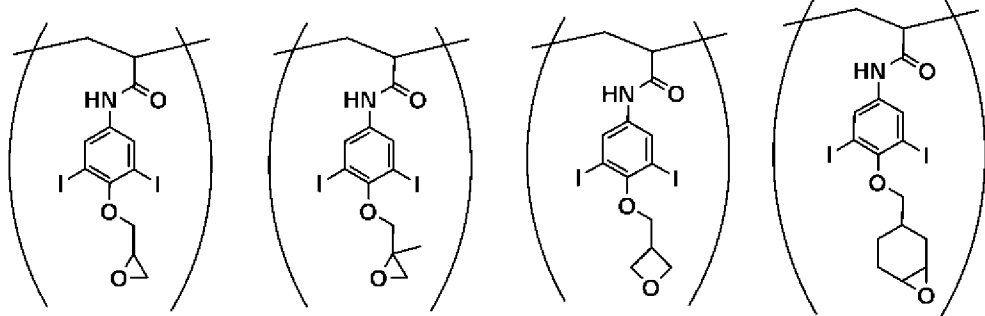
【0119】 [化 23]



(A-18) (A-19) (A-20) (A-21)

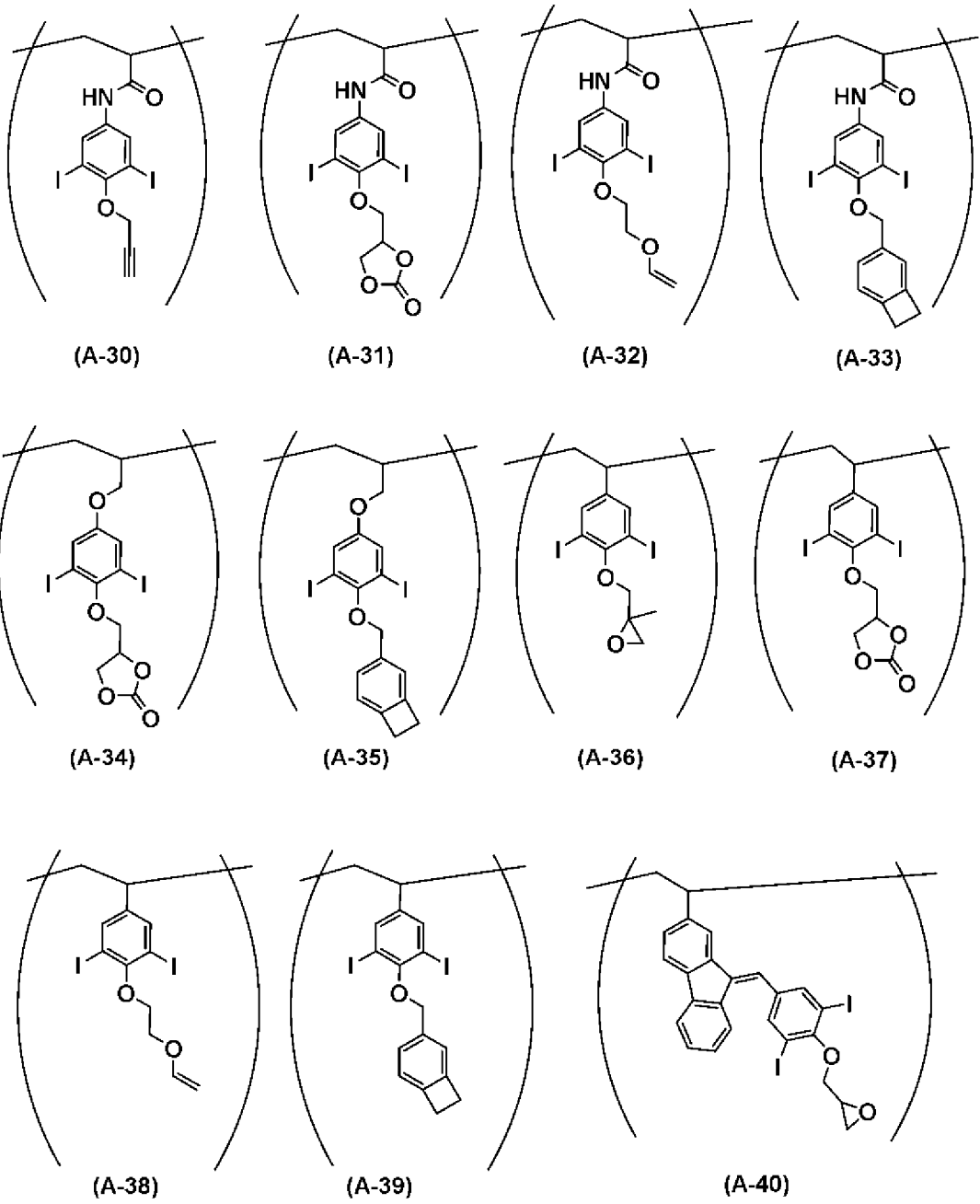


(A-22) (A-23) (A-24) (A-25)

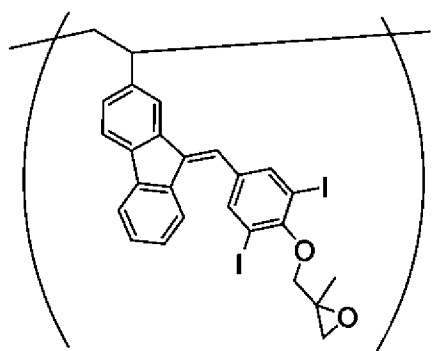


(A-26) (A-27) (A-28) (A-29)

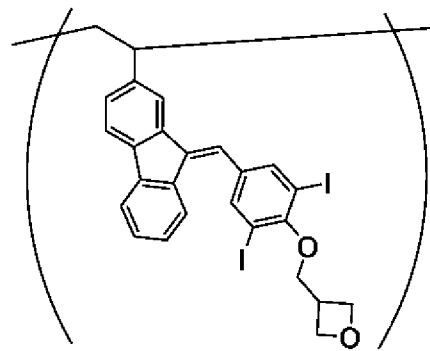
【0120】 [化 24]



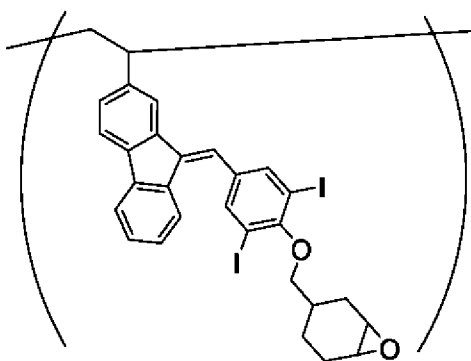
【0121】 [化 25]



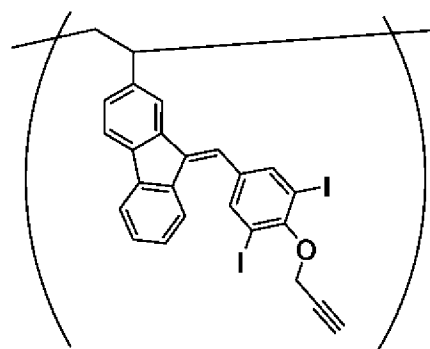
(A-41)



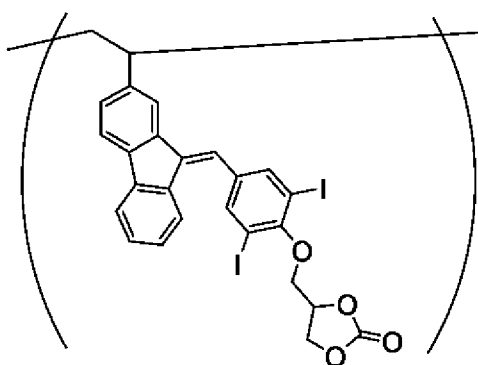
(A-42)



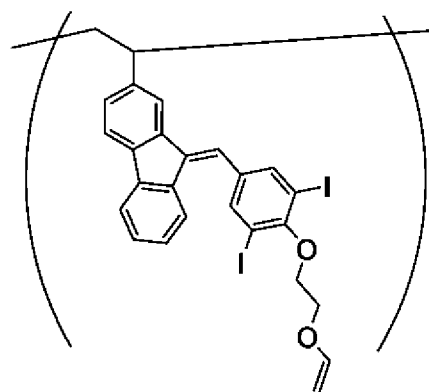
(A-43)



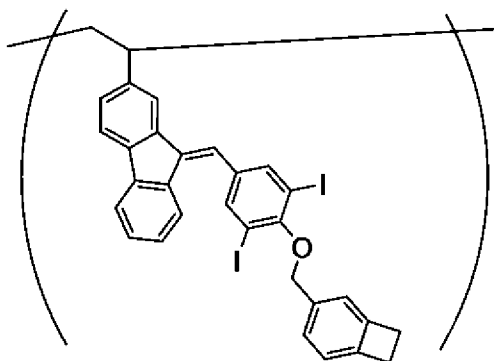
(A-44)



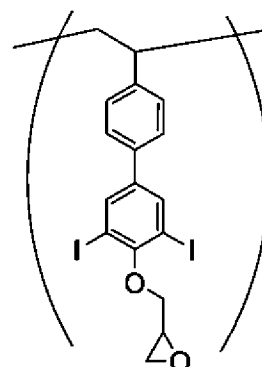
(A-45)



(A-46)

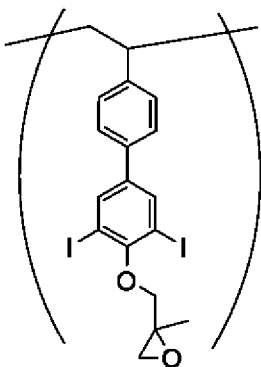


(A-47)

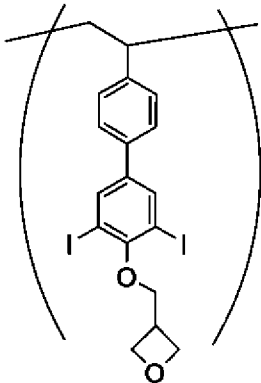


(A-48)

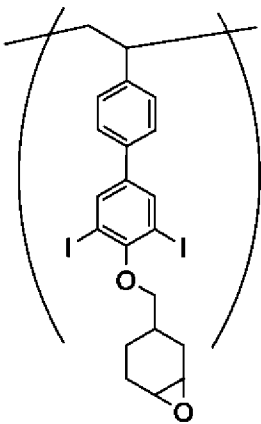
【0122】 [化 26]



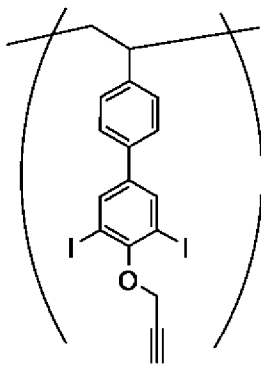
(A-49)



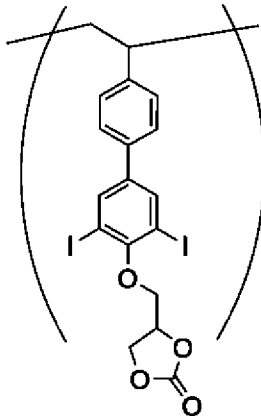
(A-50)



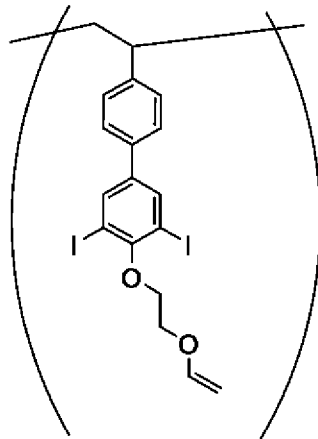
(A-51)



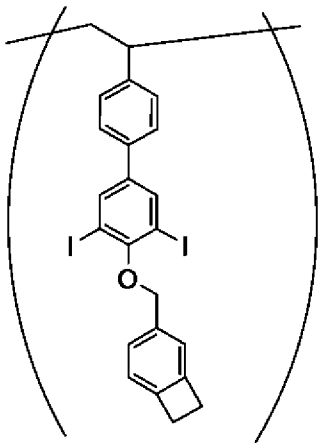
(A-52)



(A-53)

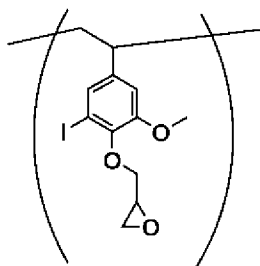


(A-54)

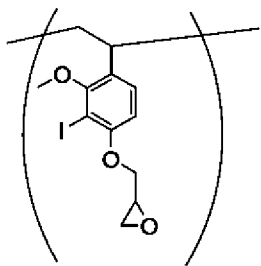


(A-55)

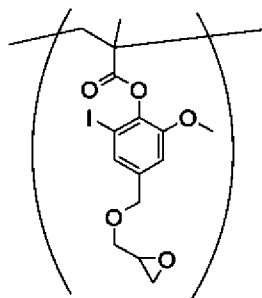
【0123】 [化 27]



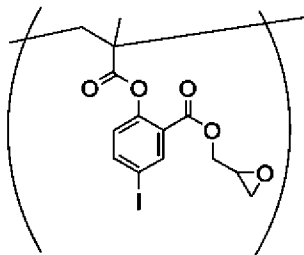
(A-56)



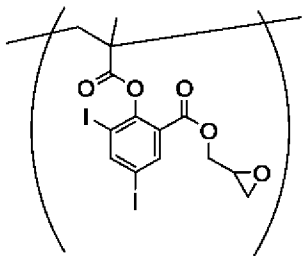
(A-57)



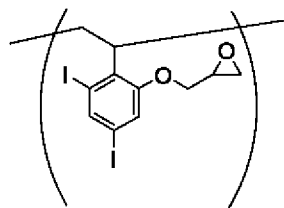
(A-58)



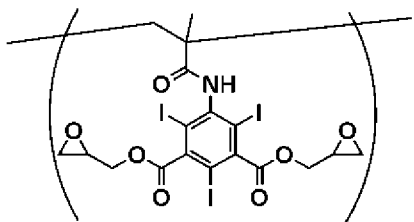
(A-59)



(A-60)



(A-61)

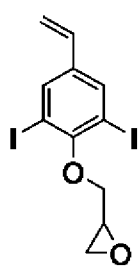


(A-62)

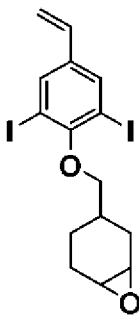
【0124】 <單量體的合成>

將作為單量體的下述化合物（a-1）～化合物（a-56）用於合成[A]聚合物。

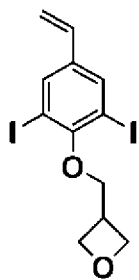
【0125】 [化 28]



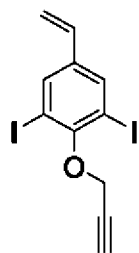
(a-1)



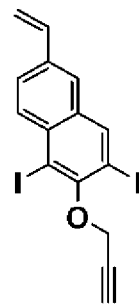
(a-2)



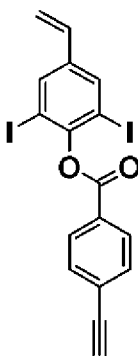
(a-3)



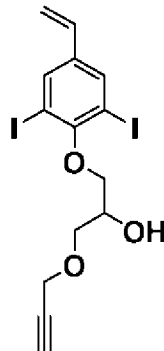
(a-4)



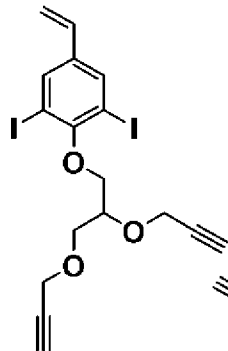
(a-5)



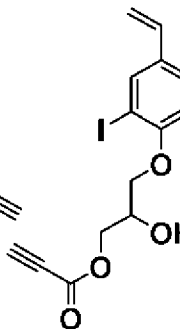
(a-6)



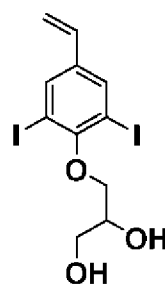
(a-7)



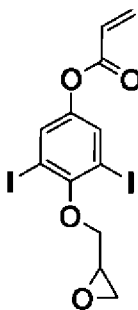
(a-8)



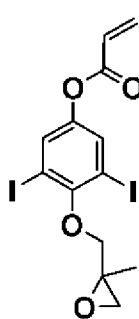
(a-9)



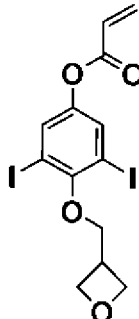
(a-10)



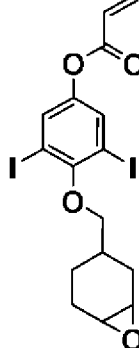
(a-11)



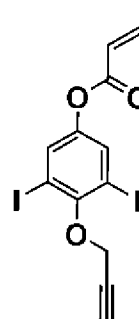
(a-12)



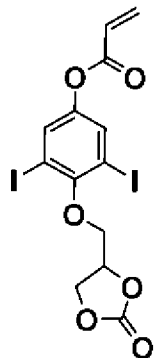
(a-13)



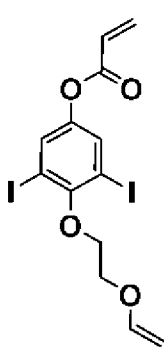
(a-14)



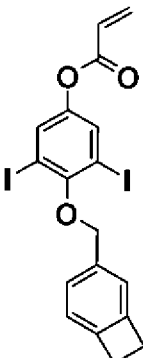
(a-15)



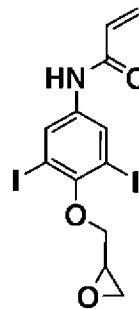
(a-16)



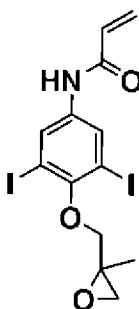
(a-17)



(a-18)

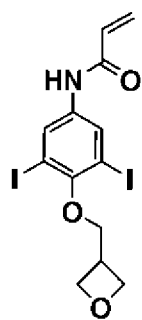


(a-19)

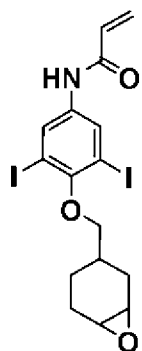


(a-20)

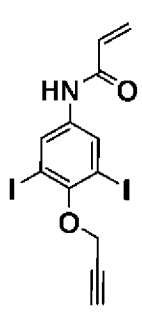
【0126】 [化 29]



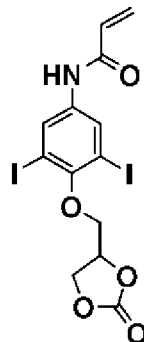
(a-21)



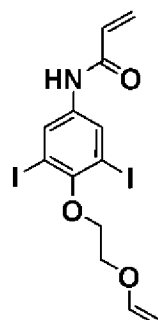
(a-22)



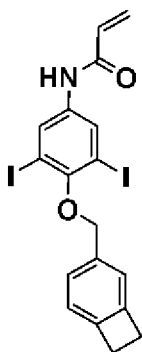
(a-23)



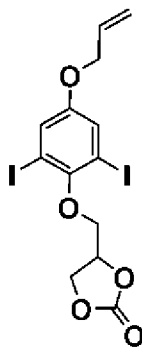
(a-24)



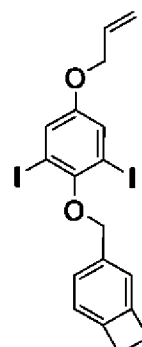
(a-25)



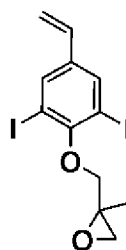
(a-26)



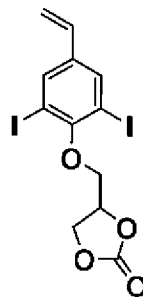
(a-27)



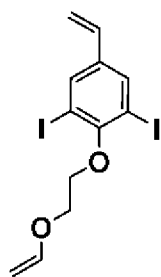
(a-28)



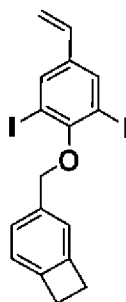
(a-29)



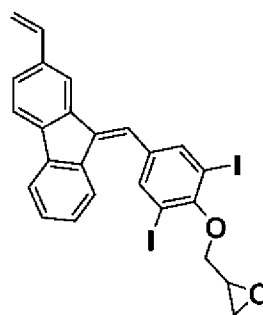
(a-30)



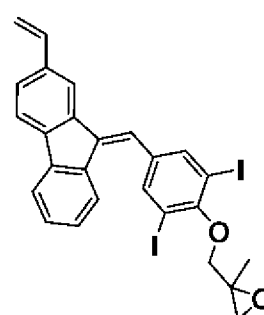
(a-31)



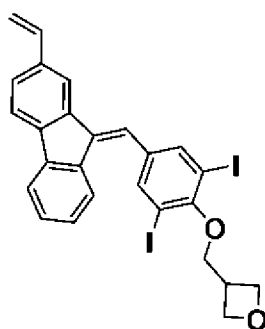
(a-32)



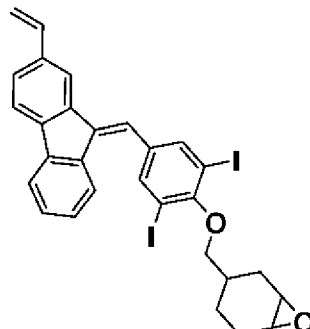
(a-33)



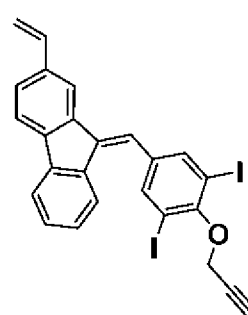
(a-34)



(a-35)

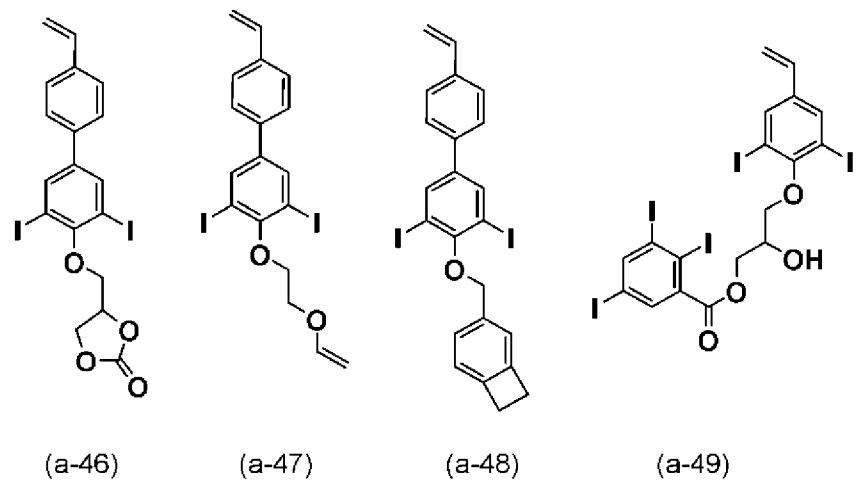
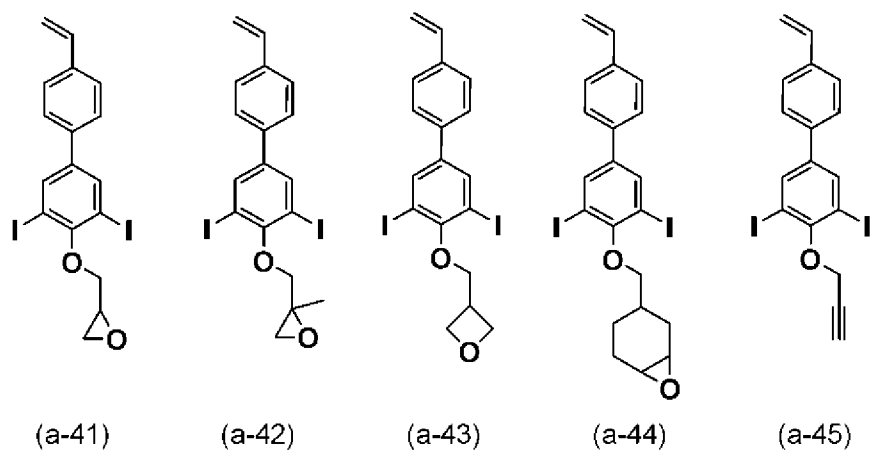
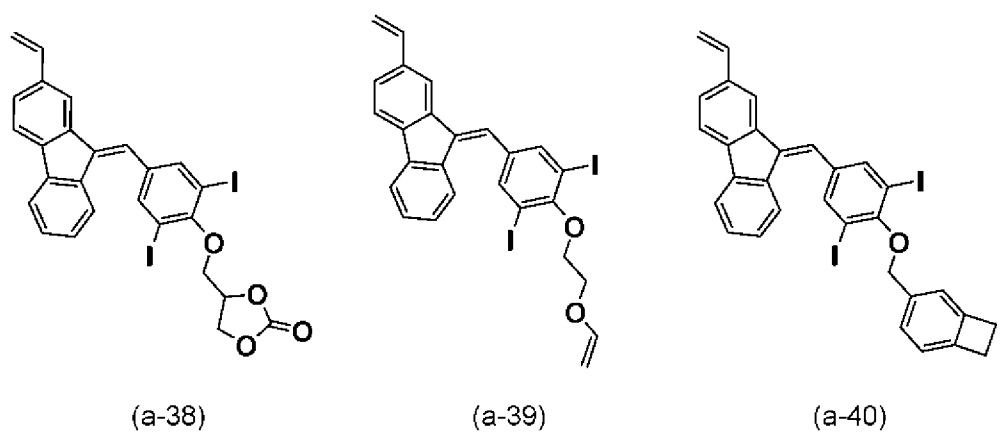


(a-36)

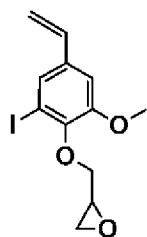


(a-37)

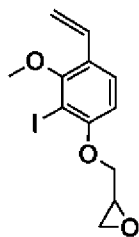
【0127】 [化 30]



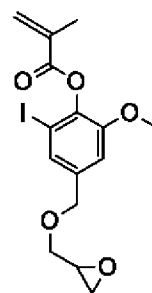
【0128】 [化 31]



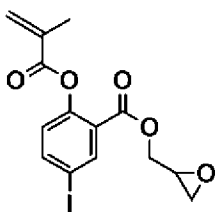
(a-50)



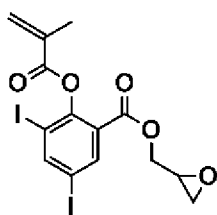
(a-51)



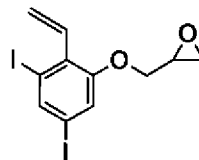
(a-52)



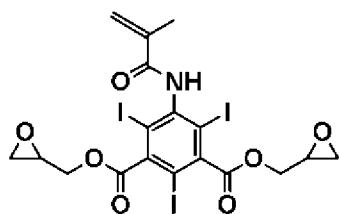
(a-53)



(a-54)



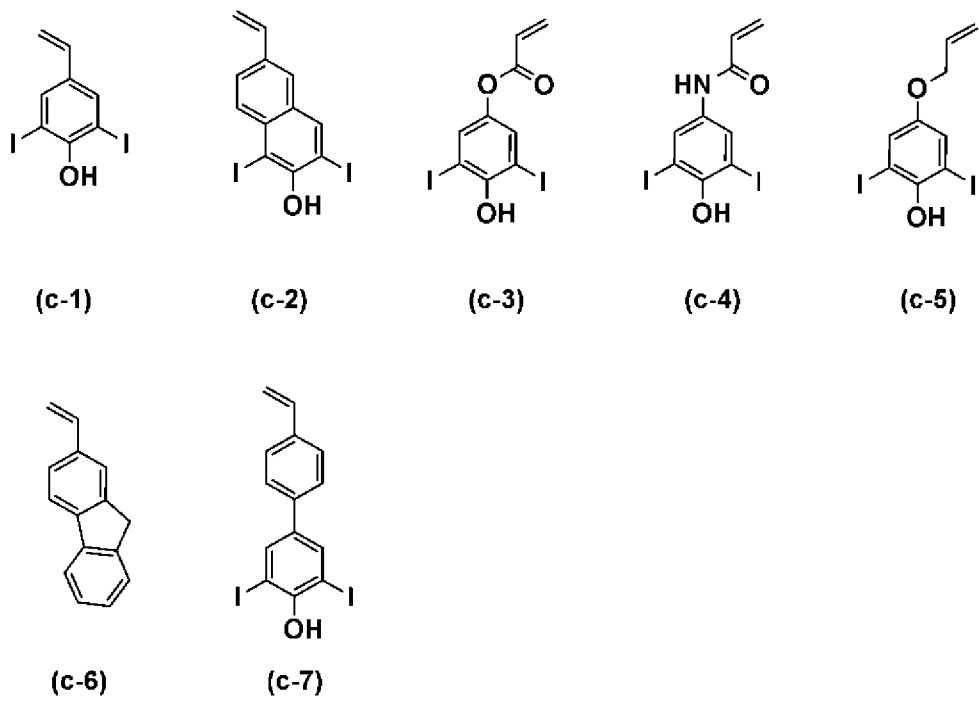
(a-55)



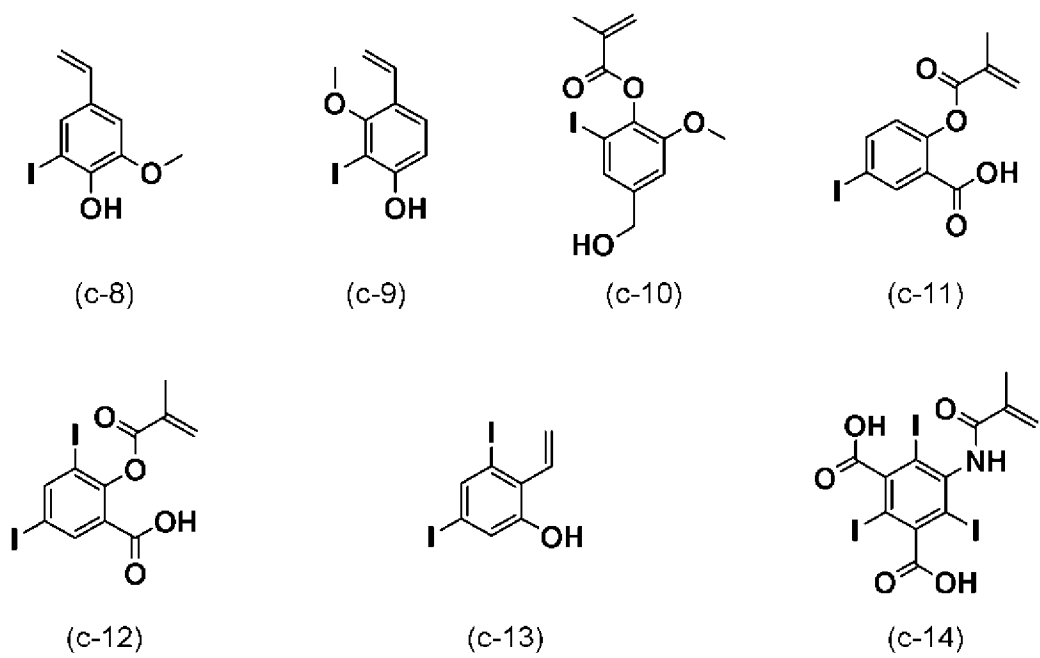
(a-56)

【0129】 作為所述單量體的合成原料，使用下述化合物（c-1）～化合物（c-14）及下述化合物（d-1）～化合物（d-21）。

【0130】 [化 32]



【0131】 [化 33]



【0132】 d-1：表氯醇

d-2：3,4-環氧環己基甲醇

d-3：3-氧雜環丁烷甲醇

d-4：溴丙炔

d-5：4-乙炔基苯甲醯氯

d-6：炔丙醇

E-7：炔丙酸

d-8：超純水

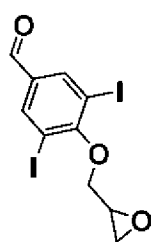
d-9：2-(氯甲基)-1,2-環氧基丙烷

d-10：4-氯甲基-1,3-二氧雜環丙烷-2-酮

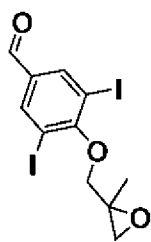
d-11：(2-氯乙氧基)乙烯

d-12：4-氯甲基苯並環丁烯

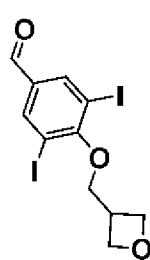
【0133】 [化 34]



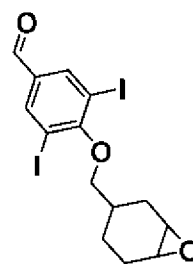
(d-13)



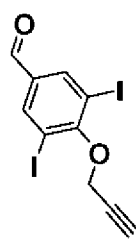
(d-14)



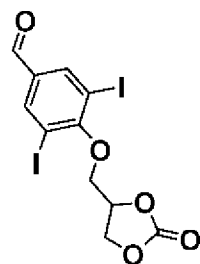
(d-15)



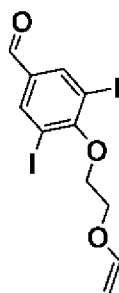
(d-16)



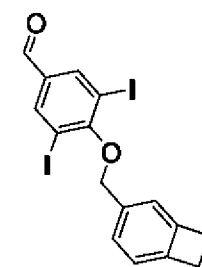
(d-17)



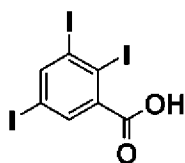
(d-18)



(d-19)



(d-20)



(d-21)

【0134】 [合成例 1-1] (化合物 (a-1) 的合成)

向反應容器中加入二甲基甲醯胺 100 mL 與化合物(c-1)(3,5-二碘-4-羥基苯乙烯) 10 g、碳酸鉀 3.71 g，於室溫下攪拌 5 分鐘。加入化合物 (d-1) (表氯醇) 3.73 g 與碘化鉀 0.45 g，於 70℃ 下攪拌 5 小時。加入乙酸乙酯 200 ml、水 200 ml 並進行 3 次水洗。對有機層進行濃縮，獲得白色固體的化合物 (a-1)。

【0135】 [合成例 1-2] (化合物 (a-2) 的合成)

向反應容器中加入四氫呋喃 100 mL 與化合物 (c-1) 10 g、化

合物 (d-2) (3,4-環氧環己基甲醇) 4.48 g、三苯基膦 9.17 g、二乙基重氮二羧酸酯 6.09 g，於室溫下攪拌 4 小時。加入 5%草酸水溶液 200 ml、乙酸乙酯 200 ml 並去除水層。向有機層中加入水 200 ml 並進行 3 次水洗。對有機層進行濃縮，獲得白色固體的化合物 (a-2)。

【0136】 [合成例 1-3] (化合物 (a-3) 的合成)

向反應容器中加入四氫呋喃 100 mL 與化合物 (c-1) 10 g、化合物 (d-3) (3-氧雜環丁烷甲醇) 3.08 g、三苯基膦 9.17 g、二乙基重氮二羧酸酯 6.09 g，於室溫下攪拌 4 小時。加入 5%草酸水溶液 200 ml、乙酸乙酯 200 ml 並去除水層。向有機層中加入水 200 ml 並進行 3 次水洗。對有機層進行濃縮，獲得白色固體的化合物 (a-3)。

【0137】 [合成例 1-4] (化合物 (a-4) 的合成)

向反應容器中加入四氫呋喃 100 mL 與化合物 (c-1) 10 g、化合物 (d-4) (溴丙炔) 3.84 g、四丁基溴化銨 1.7 g、四甲基氫氧化銨 25%水溶液 20.0 g，於 60℃ 下攪拌 4 小時。加入 5%草酸水溶液 200 ml、乙酸乙酯 200 ml 並去除水層。向有機層中加入水 200 ml 並進行 3 次水洗。對有機層進行濃縮，獲得白色固體的化合物 (a-4)。

【0138】 [合成例 1-6] (化合物 (a-6) 的合成)

向反應容器中加入四氫呋喃 100 mL 與化合物 (c-1) 10 g、化合物 (d-5) (4-乙炔基苯甲醯氯) 4.43 g、四丁基溴化銨 1.7 g、四

甲基氫氧化銨 25%水溶液 20.0 g，於 60℃ 下攪拌 4 小時。加入 5% 草酸水溶液 200 ml、乙酸乙酯 200 ml 並去除水層。向有機層中加入水 200 ml 並進行 3 次水洗。對有機層進行濃縮，獲得白色固體的化合物（a-6）。

【0139】 [合成例 1-7]（化合物（a-7）的合成）

向反應容器中加入四氫呋喃 100 mL 與化合物（a-1）10 g、化合物（d-6）（炔丙醇）1.6 g、氫氧化鉀 1.3 g，於 80℃ 下攪拌 5 小時。加入 5%草酸水溶液 200 ml、乙酸乙酯 200 ml 並去除水層。向有機層中加入水 200 ml 並進行 3 次水洗。對有機層進行濃縮，獲得白色固體的化合物（a-7）。

【0140】 [合成例 1-9]（化合物（a-9）的合成）

向反應容器中加入二甲基乙醯胺 50 mL 與化合物（a-1）10 g、化合物（d-7）（炔丙酸）1.64 g，於 80℃ 下攪拌 4 小時。加入乙酸乙酯 200 ml 並進行 3 次水洗。對有機層進行濃縮，獲得白色固體的化合物（a-9）。

【0141】 [合成例 1-10]（化合物（a-10）的合成）

向反應容器中加入二甲基乙醯胺 50 mL、化合物（d-8）（超純水）20 ml 與化合物（a-1）10 g，於 100℃ 下攪拌 8 小時。加入乙酸乙酯 200 ml 並進行 3 次水洗。對有機層進行濃縮，獲得白色固體的化合物（a-10）。

【0142】 [合成例 1-12]（化合物（a-12）的合成）

向反應容器中加入二甲基甲醯胺 100 mL 與化合物（c-3）（丙

烯酸 4-羥基-2,6-二碘苯基酯) 10 g、碳酸鉀 3.71 g，於室溫下攪拌 5 分鐘。加入化合物 (d-9) (2-(氯甲基)-1,2-環氧基丙烷) 7.68 g 與碘化鉀 0.45 g，於 70°C 下攪拌 5 小時。加入乙酸乙酯 200 ml、水 200 ml 並進行 3 次水洗。對有機層進行濃縮，獲得白色固體的化合物 (a-12)。

【0143】 [合成例 1-16] (化合物 (a-16) 的合成)

向反應容器中加入二甲基乙醯胺 50 mL、化合物 (d-10) 3.28 g 與化合物 (c-3) 10.00 g 以及碳酸鉀 16.6 g，於 60°C 下攪拌 4 小時。對反應液進行過濾並除去不溶物。對有機層進行 3 次水洗後進行濃縮，獲得白色固體的化合物 (a-16)。

【0144】 [合成例 1-17] (化合物 (a-17) 的合成)

向反應容器中加入二甲基乙醯胺 50 mL、化合物 (d-11) 5.12 g 與化合物 (c-3) 10.00 g 以及碳酸鉀 6.65 g、18-冠醚-6 0.64 g，於 110°C 下攪拌 4 小時。向反應液中加入乙酸乙酯 100 ml，對有機層進行 3 次水洗後進行濃縮，獲得白色固體的化合物 (a-17)。

【0145】 [合成例 1-18] (化合物 (a-18) 的合成)

向反應容器中加入二甲基甲醯胺 100 mL 與化合物 (c-3) 10 g、碳酸鉀 3.32 g，於室溫下攪拌 5 分鐘。加入化合物 (d-12) 3.70 g，於 70°C 下攪拌 5 小時。加入乙酸乙酯 200 ml、水 200 ml 並進行 3 次水洗。對有機層進行濃縮，獲得白色固體的化合物 (a-18)。

【0146】 [合成例 1-33] (化合物 (a-33) 的合成)

向反應容器中加入四氫呋喃 100 mL 與化合物 (c-6) (乙烯基

芴) 10.0 g、化合物 (d-13) 22.33 g、四甲基氫化銨 25%水溶液 75.9 g、四丁基溴化銨 1.67 g，於 40℃ 下攪拌 5 小時。加入乙酸乙酯 200 ml、水 200 ml 並進行 3 次水洗。對有機層進行濃縮，獲得白色固體的化合物 (a-33)。

【0147】 [合成例 1-5、合成例 1-8、合成例 1-11、合成例 1-13～合成例 1-15、合成例 1-19～合成例 1-32、合成例 1-34～合成例 1-56] (化合物 (a-5)、化合物 (a-8)、化合物 (a-11)、化合物 (a-13)～化合物 (a-15)、化合物 (a-19)～化合物 (a-32)、化合物 (a-34)～化合物 (a-56) 的合成)]

除了設為表 1-1 及表 1-2 所示的[c]化合物及[d]化合物以外，與化合物 (a-1) 同樣地合成化合物 (a-11)、化合物 (a-19)、化合物 (a-41)，與化合物 (a-2) 同樣地合成化合物 (a-14)、化合物 (a-22)、化合物 (a-44)、化合物 (a-50)～化合物 (a-56)，與化合物 (a-3) 同樣地合成化合物 (a-13)、化合物 (a-21)、化合物 (a-43)，與化合物 (a-4) 同樣地合成化合物 (a-5)、化合物 (a-8)、化合物 (a-15)、化合物 (a-23)、化合物 (a-45)，與化合物 (a-9) 同樣地合成化合物 (a-49)，與化合物 (a-12) 同樣地合成化合物 (a-20)、化合物 (a-29)、化合物 (a-42)，與化合物 (a-16) 同樣地合成化合物 (a-24)、化合物 (a-27)、化合物 (a-30)、化合物 (a-46)，與化合物 (a-17) 同樣地合成化合物 (a-25)、化合物 (a-31)、化合物 (a-47)，與化合物 (a-18) 同樣地合成化合物 (a-26)、化合物 (a-28)、化合物 (a-32)、化合物 (a-48)，與化合物 (a-33) 同樣

地合成化合物（a-34）～化合物（a-40）。將所獲得的[a]化合物的
產率（%）一併示於表 1-1 及表 1-2 中。

【0148】 [表 1-1]

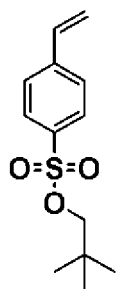
合成例	[a]化合物	[c]化合物	[d]化合物	產率 (%)
1-1	a-1	c-1 10 g	d-1 3.73 g	88
1-2	a-2	c-1 10 g	d-2 4.48 g	85
1-3	a-3	c-1 10 g	d-3 3.08 g	77
1-4	a-4	c-1 10 g	d-4 3.84 g	78
1-5	a-5	c-2 5 g	d-4 4.23 g	81
1-6	a-6	c-1 10 g	d-5 4.43 g	83
1-7	a-7	a-1 10 g	d-6 1.6 g	76
1-8	a-8	a-7 10 g	d-4 2.46 g	73
1-9	a-9	a-1 10 g	d-7 1.64 g	81
1-10	a-10	a-1 10 g	d-8 20 g	82
1-11	a-11	c-3 10 g	d-1 6.67 g	80
1-12	a-12	c-3 10 g	d-9 7.68 g	75
1-13	a-13	c-3 10 g	d-3 2.56 g	71
1-14	a-14	c-3 10 g	d-2 3.08 g	74
1-15	a-15	c-3 10 g	d-4 2.86 g	83
1-16	a-16	c-3 10 g	d-10 3.28 g	78
1-17	a-17	c-3 10 g	d-11 5.12 g	79
1-18	a-18	c-3 10 g	d-12 3.70 g	82
1-19	a-19	c-4 10 g	d-1 2.23 g	81
1-20	a-20	c-4 10 g	d-9 2.57 g	74
1-21	a-21	c-4 10 g	d-3 2.57 g	76
1-22	a-22	c-4 10 g	d-2 3.09 g	79
1-23	a-23	c-4 10 g	d-4 2.87 g	75
1-24	a-24	c-4 10 g	d-10 3.29 g	72
1-25	a-25	c-4 10 g	d-11 2.57 g	78

【0149】 [表 1-2]

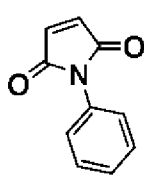
合成例	[a]化合物	[c]化合物	[d]化合物	產率 (%)
1-26	a-26	c-4 10 g	d-12 3.68 g	83
1-27	a-27	c-5 10 g	d-10 3.40 g	84
1-28	a-28	c-5 10 g	d-12 3.80 g	81
1-29	a-29	c-1 10 g	d-9 2.86 g	76
1-30	a-30	c-1 10 g	d-10 3.67 g	77
1-31	a-31	c-1 10 g	d-11 2.86 g	79
1-32	a-32	c-1 10 g	d-12 4.10 g	78
1-33	a-33	c-6 10 g	d-13 22.33 g	79
1-34	a-34	c-6 10 g	d-14 23.09 g	71
1-35	a-35	c-6 10 g	d-15 23.09 g	78
1-36	a-36	c-6 10 g	d-16 25.18 g	82
1-37	a-37	c-6 10 g	d-17 21.43 g	80
1-38	a-38	c-6 10 g	d-18 24.65 g	78
1-39	a-39	c-6 10 g	d-19 23.09 g	79
1-40	a-40	c-6 10 g	d-1 25.49 g	84
1-41	a-41	c-7 10 g	d-1 2.07 g	81
1-42	a-42	c-7 10 g	d-9 2.37 g	79
1-43	a-43	c-7 10 g	d-3 2.38 g	77
1-44	a-44	c-7 10 g	d-2 2.86 g	75
1-45	a-45	c-7 10 g	d-4 2.66 g	79
1-46	a-46	c-7 10 g	d-10 3.05 g	84
1-47	a-47	c-7 10 g	d-11 2.38 g	81
1-48	a-48	c-7 10 g	d-12 3.41 g	80
1-49	a-49	a-1 10 g	d-21 11.7 g	74
1-50	a-50	c-8 10 g	d-1 3.35 g	70
1-51	a-51	c-9 10 g	d-1 3.35 g	77
1-52	a-52	c-10 10 g	d-1 2.66 g	72
1-53	a-53	c-11 10 g	d-1 2.79 g	71
1-54	a-54	c-12 10 g	d-1 2.02 g	70
1-55	a-55	c-13 10 g	d-1 2.49 g	72
1-56	a-56	c-14 10 g	d-1 1.48 g	70

【0150】 將作為單量體的下述化合物（e-1）～化合物（e-6）用於合成[A]聚合物。

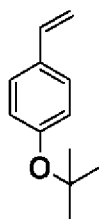
【0151】 [化 35]



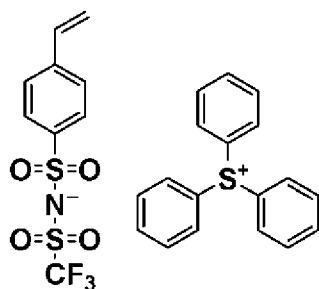
(e-1)



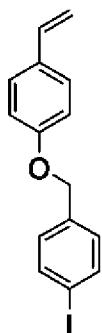
(e-2)



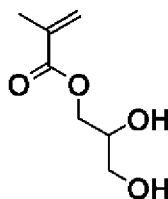
(e-3)



(e-4)



(e-5)



(e-6)

【0152】 [合成例 2-1]（聚合物（A-1）的合成）

向反應容器中放入二甲基乙醯胺 3 g 並保持於 80℃，利用給料機（feeder）歷時 3 小時滴加化合物（a-1）3.00 g、二甲基-2,2-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)0.32 g、二甲基乙醯胺 6.00 g 的混合液。滴加結束後，於 80℃ 下攪拌 3 小時。針對所獲得的聚合液，利用 10 倍量的甲醇進行沈澱精製，獲得白色固體的聚合物（A-1）2.80 g。

【0153】 [合成例 2-10] (聚合物 (A-10) 的合成)

向反應容器中放入二甲基乙醯胺 3 g 並保持於 80℃，歷時 3 小時滴加化合物 (a-4) 3.00 g、化合物 (e-1) (苯乙烯磺酸新戊酯) 0.45 g、二甲基-2,2-偶氮雙(2-甲基丙酸酯) 0.42 g 及二甲基乙醯胺 6 g 的混合液。滴加結束後，於 80℃ 下攪拌 3 小時。針對所獲得的聚合液，利用 10 倍量的甲醇進行沈澱精製，獲得白色固體的聚合物 (A-10)。

【0154】 [合成例 2-16] (聚合物 (A-16) 的合成)

向反應容器中放入二甲基乙醯胺 3 g 並保持於 80℃，歷時 3 小時滴加化合物 (a-1) 3.00 g、化合物 (e-6) (甲基丙烯酸甘油酯) 0.28 g、二甲基-2,2-偶氮雙(2-甲基丙酸酯) 0.42 g 及二甲基乙醯胺 6 g 的混合液。滴加結束後，於 80℃ 下攪拌 3 小時。針對所獲得的聚合液，利用 10 倍量的甲醇進行沈澱精製，獲得白色固體的聚合物 (A-16)。

【0155】 [合成例 2-34] (聚合物 (A-34) 的合成)

向進行了氫置換的反應容器中放入乙酸乙酯 3 g、化合物 (a-27) 3 g、1-異丁氧基乙基乙酸酯 14 mg、及甲苯 5 mL，冷卻至 -10℃ 後，加入二氯化乙基鋁的 25% 甲苯溶液 0.55 g，攪拌 6 小時後，加入 1 ml 的甲氧基鈉的甲醇 1% 溶液。針對所獲得的聚合液，利用 10 倍量的甲醇進行沈澱精製，獲得白色固體的聚合物 (A-34) 2.20 g。

【0156】 [合成例 2-2～合成例 2-9、合成例 2-11～合成例 2-15、合

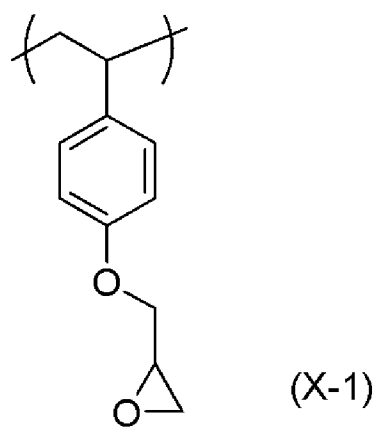
成例 2-17～合成例 2-33、合成例 2-35～合成例 2-55] (聚合物 (A-2)～聚合物 (A-9)、聚合物 (A-11)～聚合物 (A-15)、聚合物 (A-17)～聚合物 (A-33)、聚合物 (A-35)～聚合物 (A-62) 的合成)]

除了設為表 2-1 及表 2-2 所示的單體 1 及單體 2 以外，與聚合物 (A-1) 同樣地合成聚合物 (A-2)～聚合物 (A-9)、聚合物 (A-18)～聚合物 (A-33) 及聚合物 (A-36)～聚合物 (A-62)，與聚合物 (A-10) 同樣地合成聚合物 (A-11)～聚合物 (A-15)，與聚合物 (A-16) 同樣地合成聚合物 (A-17)，與聚合物 (A-34) 同樣地合成聚合物 (A-35)。將所獲得的[A]聚合物的 M_w 、 M_n 、PDI 一併示於表 2-1 及表 2-2 中。

【0157】 [比較合成例 1] (聚合物 (x-1) 的合成)

向反應容器中放入二甲基乙醯胺 3 g 並保持於 80℃，利用給料機以 3 小時滴加 2-(4-乙炔基苯氧基甲基)氧雜環丙烷 3.00 g、二甲基-2,2-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)0.78 g、二甲基乙醯胺 6.00 g 的混合液。滴加結束後，於 80℃ 下攪拌 3 小時。針對所獲得的聚合液，利用 10 倍量的甲醇進行沈澱精製，以白色固體的形式獲得下述式所表示的聚合物 (x-1) 2.80 g (產率：74%)。關於所獲得的聚合物 (x-1)，為 M_w ：4500、 M_n ：2800、PDI：1.6。

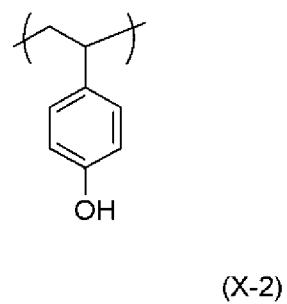
【0158】 [化 36]



【0159】 [比較合成例 2] (聚合物 (x-2) 的合成)

向反應容器中放入二甲基乙醯胺 3 g 並保持於 80℃，利用給料機以 3 小時滴加 4-羥基苯乙烯 3.00 g、二甲基-2,2-偶氮雙(2-甲基丙酸酯)0.31 g、二甲基乙醯胺 6.00 g 的混合液。滴加結束後，於 80℃ 下攪拌 3 小時。針對所獲得的聚合液，利用 10 倍量的甲醇進行沈澱精製，以白色固體的形式獲得下述式所表示的聚合物 (x-2) 2.50 g (產率：75%)。關於所獲得的聚合物 (x-2)，為 Mw：4500、Mn：2800、PDI：1.6。

【0160】 [化 37]



【0161】 [表 2-1]

合成例	[A]聚合物	單體 1	單體 2	Mw	Mn	PDI
2-1	A-1	a-1 3.00 g	-	3200	2000	1.6
2-2	A-2	a-2 3.00 g	-	4000	2500	1.6
2-3	A-3	a-3 3.00 g	-	4000	2500	1.6
2-4	A-4	a-4 3.00 g	-	4500	2800	1.6
2-5	A-5	a-5 3.00 g	-	3000	1900	1.6
2-6	A-6	a-6 3.00 g	-	3600	2300	1.6
2-7	A-7	a-7 3.00 g	-	3300	2060	1.6
2-8	A-8	a-8 3.00 g	-	3000	1900	1.6
2-9	A-9	a-9 3.00 g	-	3000	1900	1.6
2-10	A-10	a-4 3.00 g	e-1 0.47 g	4000	2500	1.6
2-11	A-11	a-4 3.00 g	e-2 0.32 g	4200	2625	1.6
2-12	A-12	a-4 3.00 g	e-3 0.32 g	4000	2500	1.6
2-13	A-13	a-4 3.00 g	e-4 1.06 g	4200	2625	1.6
2-14	A-14	a-4 3.00 g	e-5 0.62 g	2800	1750	1.6
2-15	A-15	a-4 3.00 g	a-49 1.24 g	3300	2063	1.6
2-16	A-16	a-1 3.00 g	e-7 0.28 g	3500	2188	1.6
2-17	A-17	a-1 3.00 g	a-10 0.75 g	3500	2188	1.6
2-18	A-18	a-11 3.00 g	-	5400	3375	1.6
2-19	A-19	a-12 3.00 g	-	5000	3125	1.6
2-20	A-20	a-13 3.00 g	-	4500	2813	1.6
2-21	A-21	a-14 3.00 g	-	4500	2813	1.6
2-22	A-22	a-15 3.00 g	-	5000	3125	1.6
2-23	A-23	a-16 3.00 g	-	4000	2500	1.6
2-24	A-24	a-17 3.00 g	-	5500	3438	1.6
2-25	A-25	a-18 3.00 g	-	5000	3125	1.6
2-26	A-26	a-19 3.00 g	-	4500	2813	1.6
2-27	A-27	a-20 3.00 g	-	5000	3125	1.6
2-28	A-28	a-21 3.00 g	-	4500	2813	1.6
2-29	A-29	a-22 3.00 g	-	4000	2500	1.6
2-30	A-30	a-23 3.00 g	-	4500	2813	1.6

【0162】 [表 2-2]

合成例	[A]聚合物	單體 1	單體 2	Mw	Mn	PDI
2-31	A-31	a-24 3.00 g	-	4000	2500	1.6
2-32	A-32	a-25 3.00 g	-	4000	2500	1.6
2-33	A-33	a-26 3.00 g	-	5000	3125	1.6
2-34	A-34	a-27 3.00 g	-	5500	3438	1.6
2-35	A-35	a-28 3.00 g	-	5000	3125	1.6
2-36	A-36	a-29 3.00 g	-	4000	2500	1.6
2-37	A-37	a-30 3.00 g	-	4500	2813	1.6
2-38	A-38	a-31 3.00 g	-	5000	3125	1.6
2-39	A-39	a-32 3.00 g	-	4500	2813	1.6
2-40	A-40	a-33 3.00 g	-	6500	4063	1.6
2-41	A-41	a-34 3.00 g	-	6000	3750	1.6
2-42	A-42	a-35 3.00 g	-	6000	3750	1.6
2-43	A-43	a-36 3.00 g	-	6500	4063	1.6
2-44	A-44	a-37 3.00 g	-	6500	4063	1.6
2-45	A-45	a-38 3.00 g	-	7000	4375	1.6
2-46	A-46	a-39 3.00 g	-	7000	4375	1.6
2-47	A-47	a-40 3.00 g	-	6500	4063	1.6
2-48	A-48	a-41 3.00 g	-	5500	3438	1.6
2-49	A-49	a-42 3.00 g	-	5500	3438	1.6
2-50	A-50	a-43 3.00 g	-	6000	3750	1.6
2-51	A-51	a-44 3.00 g	-	6000	3750	1.6
2-52	A-52	a-45 3.00 g	-	6500	4063	1.6
2-53	A-53	a-46 3.00 g	-	6500	4063	1.6
2-54	A-54	a-47 3.00 g	-	6000	3750	1.6
2-55	A-55	a-48 3.00 g	-	6000	3750	1.6
2-56	A-56	a-50 3.00 g	-	6000	3750	1.6
2-57	A-57	a-51 3.00 g	-	6000	3750	1.6
2-58	A-58	a-52 3.00 g	-	6000	3750	1.6
2-59	A-59	a-53 3.00 g	-	7000	4375	1.6
2-60	A-60	a-54 3.00 g	-	7000	4375	1.6
2-61	A-61	a-55 3.00 g	-	7500	4688	1.6
2-62	A-62	a-56 3.00 g	-	8000	5000	1.6

【0163】 <組成物的製備>

以下示出組成物的製備中使用的[A]聚合物、比較聚合物、[E]聚合物、[B]溶媒、[C]酸產生劑及[D]交聯劑。

【0164】 [[A]聚合物]

A-1～A-55：上述所合成的聚合物（A-1）～聚合物（A-62）

【0165】 [比較聚合物]

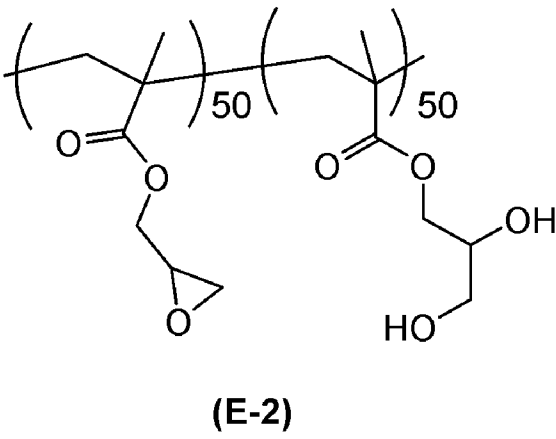
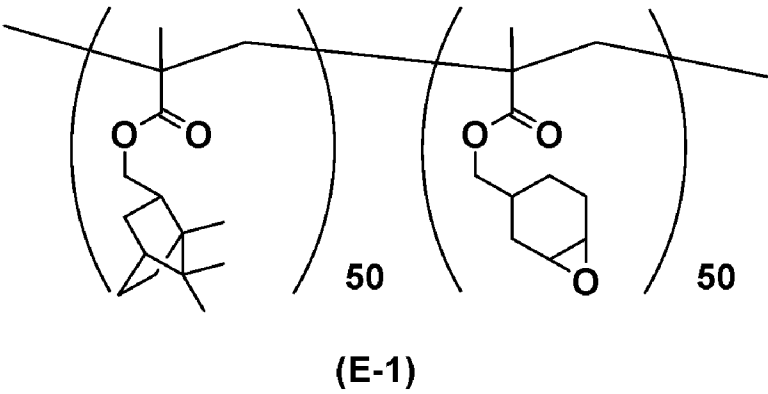
x-1～x-2：上述所合成的聚合物（x-1）～聚合物（x-2）

【0166】 [E]聚合物

E-1：下述式（E-1）所表示的化合物

E-2：下述式（E-2）所表示的化合物

[化 38]



【0167】 [[B]溶媒]

B-1：乙酸丙二醇單甲醚

B-2：環己酮

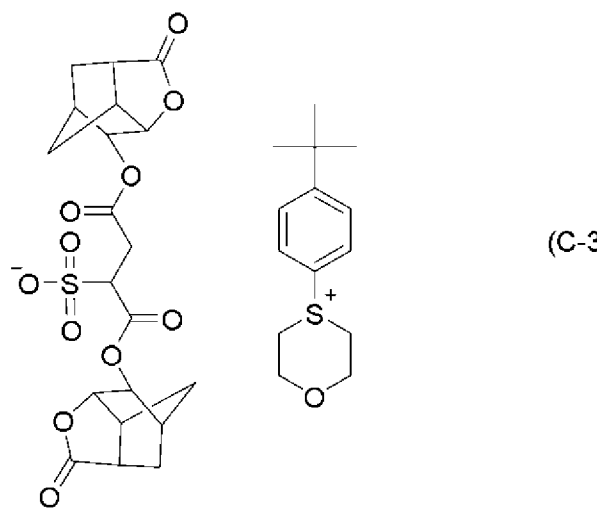
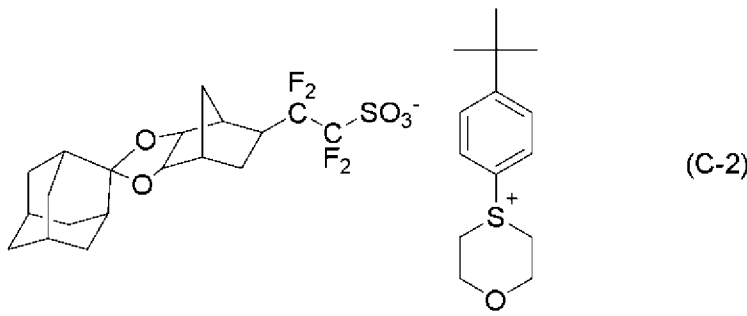
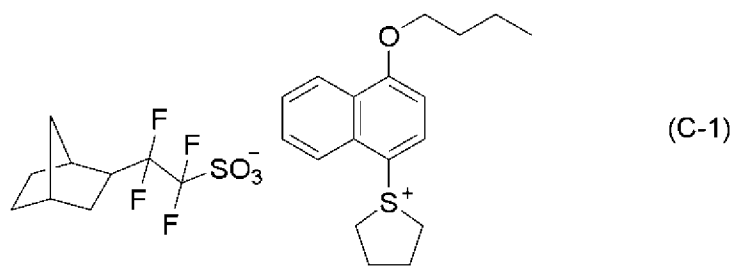
【0168】 [[C]酸產生劑]

C-1：下述式（C-1）所表示的化合物

C-2：下述式（C-2）所表示的化合物

C-3：下述式（C-3）所表示的化合物

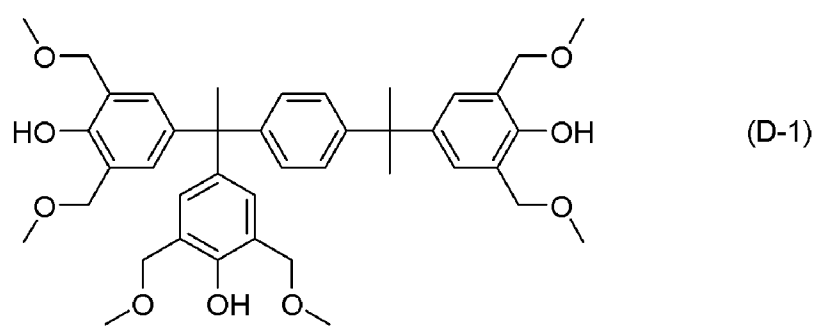
[化 39]



【0169】 [[D]交聯劑]

D-1：下述式（D-1）所表示的化合物

[化 40]



【0170】 [實施例 1-1]

將作為[A]聚合物的(A-1)25 質量份溶解於作為[B]溶媒的(B-1) 7900 質量份及 (B-2) 2000 質量份中。利用孔徑 0.45 μm 的聚四氟乙烯 (polytetrafluoroethylene , PTFE) 薄膜過濾器對所獲得的溶液進行過濾，從而製備組成物 (J-1)。

【0171】 [實施例 1-2～實施例 1-65 以及比較例 1-1～比較例 1-2]

除使用下述表 3 中所示的種類及含量的各成分以外，與實施例 1 同樣地製備組成物 (J-2) ～組成物 (J-58) 及組成物 (CJ-1) ～組成物 (CJ-2)。表 3 中的「 - 」表示未使用相應的成分。

【0172】 [表 3]

	組成物	[A]聚合物		[E]聚合物		[B]溶媒		[C]酸產生劑		[D]交聯劑	
		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 1-1	J-1	A-1	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-2	J-2	A-1	20	E-1	5	B-1/B-2	7900/2000	C-1	5	-	-
實施例 1-3	J-3	A-1	25	E-2	5	B-1/B-2	7900/2000	C-2	5	D-1	5
實施例 1-4	J-4	A-2	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-5	J-5	A-3	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-6	J-6	A-4	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-7	J-7	A-4	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	C-3	5	D-1	5
實施例 1-8	J-8	A-5	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-9	J-9	A-6	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-10	J-10	A-7	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-11	J-11	A-8	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-12	J-12	A-9	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-13	J-13	A-10	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-14	J-14	A-11	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-15	J-15	A-12	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-16	J-16	A-13	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-17	J-17	A-14	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-18	J-18	A-15	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-19	J-19	A-16	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-20	J-20	A-17	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-21	J-21	A-18	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-22	J-22	A-19	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-23	J-23	A-20	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-24	J-24	A-21	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-25	J-25	A-22	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-26	J-26	A-23	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-27	J-27	A-24	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-28	J-28	A-25	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-29	J-29	A-26	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-30	J-30	A-27	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-31	J-31	A-28	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-32	J-32	A-29	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-33	J-33	A-30	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-34	J-34	A-31	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-35	J-35	A-32	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-36	J-36	A-33	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-37	J-37	A-34	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-38	J-38	A-35	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-39	J-39	A-36	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-40	J-40	A-37	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-41	J-41	A-38	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-42	J-42	A-39	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-43	J-43	A-40	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-44	J-44	A-41	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-45	J-45	A-42	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-46	J-46	A-43	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-47	J-47	A-44	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-48	J-48	A-45	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-49	J-49	A-46	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-50	J-50	A-47	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-51	J-51	A-48	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-52	J-52	A-49	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-53	J-53	A-50	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-54	J-54	A-51	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-55	J-55	A-52	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-56	J-56	A-53	25	-	-	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
實施例 1-57	J-57	A-54	25	-	-	B-1/B-3	7900/2001	-	-	-	-
實施例 1-58	J-58	A-55	25	-	-	B-1/B-4	7900/2002	-	-	-	-
實施例 1-59	J-59	A-56	25	-	-	B-1/B-5	7900/2003	-	-	-	-
實施例 1-60	J-60	A-57	25	-	-	B-1/B-6	7900/2004	-	-	-	-
實施例 1-61	J-61	A-58	25	-	-	B-1/B-7	7900/2005	-	-	-	-
實施例 1-62	J-62	A-59	25	-	-	B-1/B-8	7900/2006	-	-	-	-
實施例 1-63	J-63	A-60	25	-	-	B-1/B-9	7900/2007	-	-	-	-
實施例 1-64	J-64	A-61	25	-	-	B-1/B-10	7900/2008	-	-	-	-
實施例 1-65	J-65	A-62	25	-	-	B-1/B-11	7900/2009	-	-	-	-
比較例 1-1	CJ-1	-	-	x-1	25	B-1/B-2	7900/2000	-	-	-	-
比較例 1-2	CJ-2	-	-	x-2	25	B-1/B-2	7900/2000	C-1	5	D-1	5

【0173】 <評價>

使用上述所製備的組成物，並藉由以下方法來對耐溶媒性及利用 EUV 曝光的抗蝕劑圖案的矩形性進行評價。將評價結果示於下述表 4 中。

【0174】 [耐溶媒性]

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組成物塗敷於 12 英吋矽晶圓上。其次，於大氣環境下且於 250℃ 下加熱 60 秒鐘後，於 23℃ 下冷卻 60 秒鐘，藉此形成平均厚度 5 nm 的抗蝕劑底層膜，從而獲得於基板上形成有抗蝕劑底層膜的帶有抗蝕劑底層膜的基板。將所述獲得的帶有抗蝕劑底層膜的基板於環己酮（23℃）中浸漬 1 分鐘。測定浸漬前後的平均膜厚。將浸漬前的抗蝕劑底層膜的平均厚度設為 X_0 ，將浸漬後的抗蝕劑底層膜的平均厚度設為 X ，並算出利用 $\{(X-X_0)/X_0\} \times 100$ 求出的數值的絕對值並設為膜厚變化率（%）。關於耐溶媒性，將膜厚變化率未滿 1% 的情況評價為「A」（良好），將 1% 以上、未滿 10% 的情況評價為「B」（稍良好），將 10% 以上的情況評價為「C」（不良）。

【0175】 <抗蝕劑組成物的製備>

抗蝕劑組成物（R-1）是藉由如下方式來獲得：將具有源自 4-羥基苯乙烯的結構單元（1）、源自苯乙烯的結構單元（2）及源自 4-第三丁氧基苯乙烯的結構單元（3）（各結構單元的含有比例為（1）

$/(2)/(3)=65/5/30$ (莫耳%)) 的聚合物 100 質量份、作為感放射線性酸產生劑的三苯基銻三氟甲磺酸鹽 1.0 質量份、作為溶媒的乳酸乙酯 4,400 質量份及丙二醇單甲醚乙酸酯 1,900 質量份混合，利用孔徑 0.2 μm 的過濾器對所獲得的溶液進行過濾。

【0176】 [圖案矩形性 (EUV 曝光)]

於 12 英吋矽晶圓上藉由利用旋塗機 (東京電子 (Tokyo Electron) (股) 的「柯里塔克 (CLEAN TRACK) ACT12」) 的旋轉塗敷法來塗敷有機底層膜形成用材料 (JSR (股) 的「HM8006」) 後，於 250°C 下進行 60 秒鐘加熱，藉此形成平均厚度 100 nm 的有機底層膜。於該有機底層膜上塗敷含矽膜形成用組成物 (JSR (股) 的「NFC SOG080」)，於 220°C 下加熱 60 秒鐘後，於 23°C 下冷卻 30 秒鐘，藉此形成平均厚度 20 nm 的含矽膜。於上述所形成的含矽膜上塗敷上述所製備的組成物，形成抗蝕劑底層膜。將上述所形成的抗蝕劑底層膜於 250°C 下加熱 90 秒鐘後，於 23°C 下冷卻 30 秒鐘，藉此獲得平均厚度 5 nm 的抗蝕劑底層膜。於上述所形成的抗蝕劑底層膜上塗敷抗蝕劑組成物 (R-1)，於 130°C 下加熱 60 秒鐘後，於 23°C 下冷卻 30 秒鐘，藉此形成平均厚度 50 nm 的抗蝕劑膜。繼而，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)) 對抗蝕劑膜照射極紫外線。於極紫外線的照射後，對基板於 110°C 下進行 60 秒鐘加熱，繼而，於 23°C 下冷卻 60 秒鐘。之後，使用 2.38 質量%的四甲基氫氧化銨

水溶液（20℃～25℃），並藉由覆液法來進行顯影後，利用水進行清洗並加以乾燥，藉此獲得形成有抗蝕劑圖案的評價用基板。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「B」（不良）。

【0177】 [表 4]

	組成物	耐溶媒性	抗蝕劑圖案 矩形性
實施例 2-1	J-1	B	A
實施例 2-2	J-2	A	A
實施例 2-3	J-3	A	A
實施例 2-4	J-4	A	A
實施例 2-5	J-5	A	A
實施例 2-6	J-6	A	A
實施例 2-7	J-7	A	A
實施例 2-8	J-8	A	A
實施例 2-9	J-9	A	A
實施例 2-10	J-10	A	A
實施例 2-11	J-11	A	A
實施例 2-12	J-12	A	A
實施例 2-13	J-13	A	A
實施例 2-14	J-14	A	A
實施例 2-15	J-15	A	A
實施例 2-16	J-16	A	A
實施例 2-17	J-17	A	A
實施例 2-18	J-18	A	A
實施例 2-19	J-19	A	A
實施例 2-20	J-20	A	A
實施例 2-21	J-21	A	A
實施例 2-22	J-22	A	A
實施例 2-23	J-23	A	A
實施例 2-24	J-24	A	A
實施例 2-25	J-25	A	A
實施例 2-26	J-26	A	A
實施例 2-27	J-27	A	A
實施例 2-28	J-28	A	A
實施例 2-29	J-29	A	A
實施例 2-30	J-30	A	A
實施例 2-31	J-31	A	A
實施例 2-32	J-32	A	A
實施例 2-33	J-33	A	A
實施例 2-34	J-34	A	A
實施例 2-35	J-35	A	A
實施例 2-36	J-36	A	A
實施例 2-37	J-37	A	A
實施例 2-38	J-38	A	A
實施例 2-39	J-39	A	A
實施例 2-40	J-40	A	A
實施例 2-41	J-41	A	A
實施例 2-42	J-42	A	A
實施例 2-43	J-43	A	A
實施例 2-44	J-44	A	A
實施例 2-45	J-45	A	A
實施例 2-46	J-46	A	A
實施例 2-47	J-47	A	A
實施例 2-48	J-48	A	A
實施例 2-49	J-49	A	A
實施例 2-50	J-50	A	A
實施例 2-51	J-51	A	A
實施例 2-52	J-52	A	A
實施例 2-53	J-53	A	A
實施例 2-54	J-54	A	A
實施例 2-55	J-55	A	A
實施例 2-56	J-56	A	A
實施例 2-57	J-57	A	A
實施例 2-58	J-58	A	A
實施例 2-59	J-59	A	A
實施例 2-60	J-60	A	A
實施例 2-61	J-61	A	A
實施例 2-62	J-62	A	A
實施例 2-63	J-63	A	A
實施例 2-64	J-64	A	A
實施例 2-65	J-65	A	A
比較例 2-1	CJ-1	B	B
比較例 2-2	CJ-2	C	B

【0178】 <評價>

使用上述所製備的組成物，並藉由以下方法來對利用 EUV 曝光的抗蝕劑圖案的矩形性進行評價。將評價結果示於下述表 5 中。

【0179】 <抗蝕劑組成物 (R-2) 的製備>

藉由以下所示的程序來合成抗蝕劑組成物 (R-2) 的製備中使用的化合物 (S-1)。於反應容器內，一邊對 150 mL 的 0.5 N 氫氧化鈉水溶液進行攪拌，一邊添加異丙基三氯化錫 6.5 質量份，攪拌 2 小時。濾取所析出的沈澱物，利用 50 質量份的水清洗 2 次後使其乾燥，獲得化合物 (S-1)。化合物 (S-1) 為異丙基三氯化錫的水解物的氧化氫氧化物生成物(將 $i\text{-PrSnO}_{(3/2-x/2)}(\text{OH})_x$ ($0 < x < 3$) 設為結構單元)。

【0180】 將上述所合成的化合物 (S-1) 2 質量份、丙二醇單乙醚 98 質量份加以混合，針對所獲得的混合物，藉由活性化 4 Å 分子篩來去除殘留水後，利用孔徑 0.2 μm 的過濾器進行過濾，從而製備抗蝕劑組成物 (R-2)。

【0181】 [圖案矩形性 (EUV 曝光)]

於 12 英吋矽晶圓上藉由利用旋塗機 (東京電子 (Tokyo Electron) (股) 的「柯里塔克 (CLEAN TRACK) ACT12」) 的旋轉塗敷法來塗敷有機底層膜形成用材料 (JSR (股) 的「HM8006」) 後，於 250℃ 下進行 60 秒鐘加熱，藉此形成平均厚度 100 nm 的有機底層膜。於該有機底層膜上塗敷上述所製備的抗蝕劑底層膜形

成用組成物，於 220℃ 下加熱 60 秒鐘後，於 23℃ 下冷卻 30 秒鐘，藉此形成平均厚度 5 nm 的抗蝕劑底層膜。於該抗蝕劑底層膜上藉由利用所述旋塗機的旋轉塗敷法來塗敷抗蝕劑組成物（R-2）後，經過規定的時間後，於 90℃ 下加熱 60 秒鐘後，於 23℃ 下冷卻 30 秒鐘，藉此形成平均厚度 35 nm 的抗蝕劑膜。使用 EUV 掃描儀（ASML 公司的「特溫掃描（TWINSKAN）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）），對抗蝕劑膜進行曝光。曝光後，對基板於 110℃ 下加熱 60 秒鐘，繼而，於 23℃ 下冷卻 60 秒鐘。之後，使用 2-庚酮（20℃～25℃），並藉由覆液法來進行顯影後，進行乾燥，藉此獲得形成有抗蝕劑圖案的評價用基板。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-tech）（股）的「CG-6300」）。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「B」（不良）。

【0182】 [表 5]

	組成物	抗蝕劑圖案 矩形性
實施例 3-1	J-1	A
實施例 3-2	J-2	A
實施例 3-3	J-3	A
實施例 3-4	J-4	A
實施例 3-5	J-5	A
實施例 3-6	J-6	A
實施例 3-7	J-7	A
實施例 3-8	J-8	A
實施例 3-9	J-9	A
實施例 3-10	J-10	A
實施例 3-11	J-11	A
實施例 3-12	J-12	A
實施例 3-13	J-13	A
實施例 3-14	J-14	A
實施例 3-15	J-15	A
實施例 3-16	J-16	A
實施例 3-17	J-17	A
實施例 3-18	J-18	A
實施例 3-19	J-19	A
實施例 3-20	J-20	A
實施例 3-21	J-21	A
實施例 3-22	J-22	A
實施例 3-23	J-23	A
實施例 3-24	J-24	A
實施例 3-25	J-25	A
實施例 3-26	J-26	A
實施例 3-27	J-27	A
實施例 3-28	J-28	A
實施例 3-29	J-29	A
實施例 3-30	J-30	A
實施例 3-31	J-31	A
實施例 3-32	J-32	A
實施例 3-33	J-33	A
實施例 3-34	J-34	A
實施例 3-35	J-35	A
實施例 3-36	J-36	A
實施例 3-37	J-37	A
實施例 3-38	J-38	A
實施例 3-39	J-39	A
實施例 3-40	J-40	A
實施例 3-41	J-41	A
實施例 3-42	J-42	A
實施例 3-43	J-43	A
實施例 3-44	J-44	A
實施例 3-45	J-45	A
實施例 3-46	J-46	A
實施例 3-47	J-47	A
實施例 3-48	J-48	A
實施例 3-49	J-49	A
實施例 3-50	J-50	A
實施例 3-51	J-51	A
實施例 3-52	J-52	A
實施例 3-53	J-53	A
實施例 3-54	J-54	A
實施例 3-55	J-55	A
實施例 3-56	J-56	A
實施例 3-57	J-57	A
實施例 3-58	J-58	A
實施例 3-59	J-59	A
實施例 3-60	J-60	A
實施例 3-61	J-61	A
實施例 3-62	J-62	A
實施例 3-63	J-63	A
實施例 3-64	J-64	A
實施例 3-65	J-65	A
比較例 3-1	CJ-1	B
比較例 3-2	CJ-2	B

【0183】 根據表 4～表 5 的結果可知，與由比較例的組成物形成的抗蝕劑底層膜相比，由實施例的組成物形成的抗蝕劑底層膜的耐溶媒性及圖案矩形性優異。

[產業上之可利用性]

【0184】 根據本發明的抗蝕劑底層膜形成用組成物，可形成耐溶媒性及圖案矩形性優異的膜。根據本發明的半導體基板的製造方法，由於使用能夠形成耐溶媒性及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半導體基板。因此，該些可適宜地用於半導體元件的製造等。

【符號說明】

【0185】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種抗蝕劑底層膜形成用組成物，包含：

聚合物，具有下述式（1）所表示的重複單元；以及
溶媒，

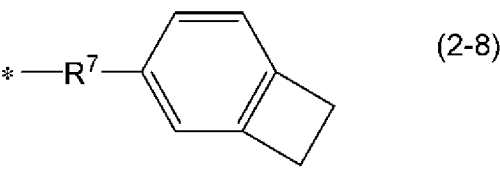
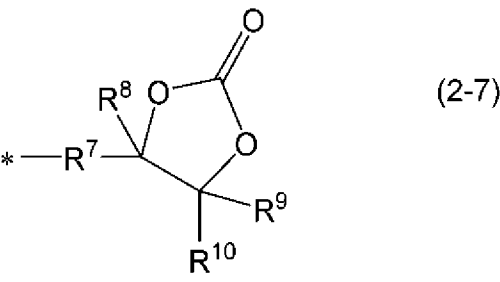
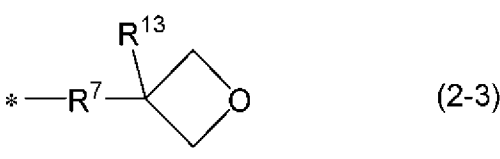
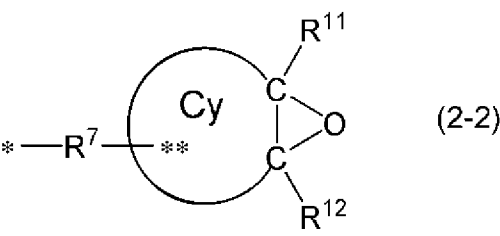
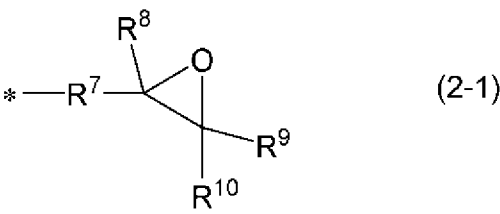


式（1）中，

R¹ 為氫原子或者經取代或未經取代的碳數 1～20 的一價烴基；

L¹ 為單鍵或二價連結基；

Ar¹ 為具有環員數 6～20 的芳香環的一價基；所述芳香環的
氫原子經至少一個鹵素原子取代；Ar¹ 具有選自由下述式（2-1）所
表示的基、下述式（2-2）所表示的基、下述式（2-3）所表示的基、
下述式（2-4）所表示的基、下述式（2-5）所表示的基、下述式（2-
6）所表示的基、下述式（2-7）所表示的基及下述式（2-8）所表示
的基所組成的群組中的至少一個基；



式（2-1）～式（2-8）中，*是與構成 Ar¹ 的原子的鍵結鍵，
R⁷ 為碳數 1～20 的二價有機基或單鍵；
式（2-1）及式（2-7）中，R⁸、R⁹ 及 R¹⁰ 分別獨立地為氫原子

或碳數 1~20 的一價有機基；

式 (2-2) 中，**是與構成 Cy 的原子的鍵結鍵；Cy 是與式中的兩個碳原子一起構成的環員數 3~20 的環結構； R^{11} 為氫原子、碳數 1~20 的一價有機基或與**的鍵結鍵； R^{12} 為氫原子或碳數 1~20 的一價有機基；

式 (2-3) 中， R^{13} 為氫原子或碳數 1~20 的一價有機基。

【請求項2】 如請求項 1 所述的抗蝕劑底層膜形成用組成物，其中， L^1 為單鍵。

【請求項3】 如請求項 1 所述的抗蝕劑底層膜形成用組成物，其中，所述芳香環的氫原子經至少兩個鹵素原子取代。

【請求項4】 如請求項 1 至 3 中任一項所述的抗蝕劑底層膜形成用組成物，其中，所述鹵素原子為碘原子。

【請求項5】 如請求項 1 至 3 中任一項所述的抗蝕劑底層膜形成用組成物，其中，所述式 (1) 所表示的重複單元於構成所述聚合物的所有重複單元中所佔的含有比例為 10 莫耳%以上。

【請求項6】 如請求項 1 至 3 中任一項所述的抗蝕劑底層膜形成用組成物，其為被供於利用極紫外線進行的曝光中的抗蝕劑膜的底層膜形成用組成物。

【請求項7】 如請求項 1 至 3 中任一項所述的抗蝕劑底層膜形成用組成物，其中，所述抗蝕劑底層膜的膜厚為 20 nm 以下。

【請求項8】 如請求項 6 所述的抗蝕劑底層膜形成用組成物，其中，所述抗蝕劑膜的底層膜形成用組成物含有金屬。

【請求項9】 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塗敷抗蝕劑膜形成用組成物的步驟；

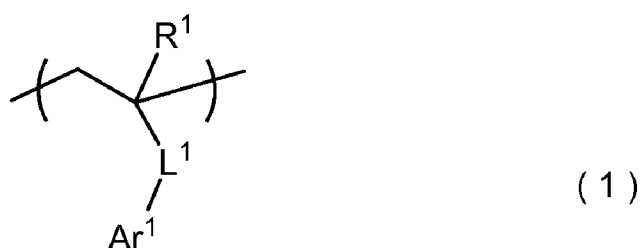
利用放射線對藉由所述抗蝕劑膜形成用組成物塗敷步驟而形成的抗蝕劑膜進行曝光的步驟；以及

至少對經所述曝光的抗蝕劑膜進行顯影的步驟，並且

所述抗蝕劑底層膜形成用組成物包含：

聚合物，具有下述式（1）所表示的重複單元；以及

溶媒，



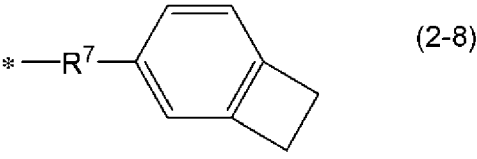
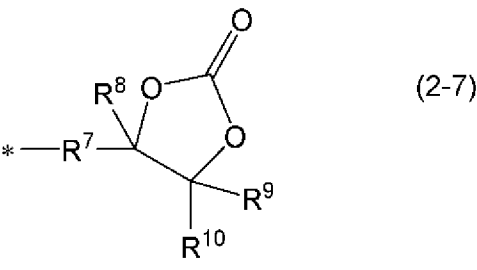
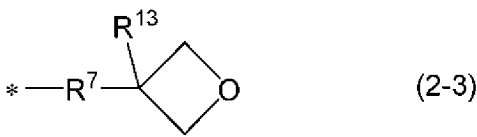
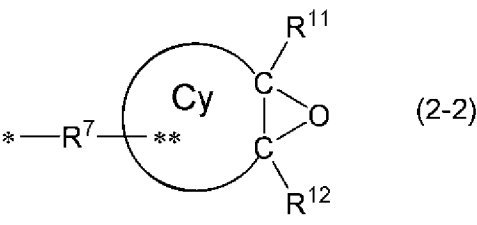
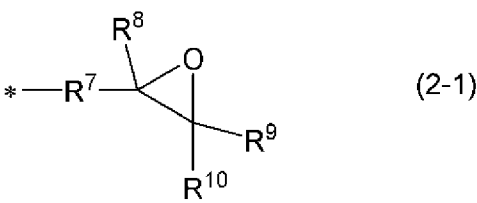
式（1）中，

R^1 為氫原子或者經取代或未經取代的碳數 1～20 的一價烴基；

L^1 為單鍵或二價連結基；

Ar^1 為具有環員數 6～20 的芳香環的一價基；所述芳香環的氫原子經至少一個鹵素原子取代； Ar^1 具有選自由下述式（2-1）所表示的基、下述式（2-2）所表示的基、下述式（2-3）所表示的基、

下述式 (2-4) 所表示的基、下述式 (2-5) 所表示的基、下述式 (2-6) 所表示的基、下述式 (2-7) 所表示的基及下述式 (2-8) 所表示的基所組成的群組中的至少一個基；



式(2-1)～式(2-8)中，*是與構成 Ar^1 的原子的鍵結鍵， R^7 為碳數1～20的二價有機基或單鍵；

式(2-1)及式(2-7)中， R^8 、 R^9 及 R^{10} 分別獨立地為氫原子或碳數1～20的一價有機基；

式(2-2)中，**是與構成Cy的原子的鍵結鍵；Cy是與式中的兩個碳原子一起構成的環員數3～20的環結構； R^{11} 為氫原子、碳數1～20的一價有機基或與**的鍵結鍵； R^{12} 為氫原子或碳數1～20的一價有機基；

式(2-3)中， R^{13} 為氫原子或碳數1～20的一價有機基。

【請求項10】 如請求項9所述的半導體基板的製造方法，其中，所述放射線為極紫外線。

【請求項11】 如請求項9或10所述的半導體基板的製造方法，其中，所述抗蝕劑底層膜的膜厚為20 nm以下。

【請求項12】 如請求項9或10所述的半導體基板的製造方法，其中，所述抗蝕劑膜形成用組成物含有金屬。