(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116234852 A
(43)申请公布日 2023.06.06

(21)申请号 202180065966.1
(22)申请日 2021.10.06
(30)优先权数据
2020-169864 2020.10.07 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.03.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/036900 2021.10.06
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/075339 JA 2022.04.14
(71)申请人 日产化学株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 清水祥 田村护
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 李渊茹 段承恩
(51)Int.Cl.
C08G 59/14(2006.01)

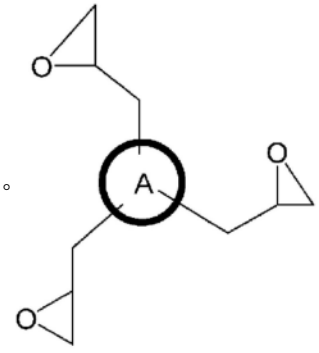
权利要求书2页 说明书38页

(54)发明名称

包含3官能化合物的反应生成物的抗蚀剂下层膜形成用组合物

(57)摘要

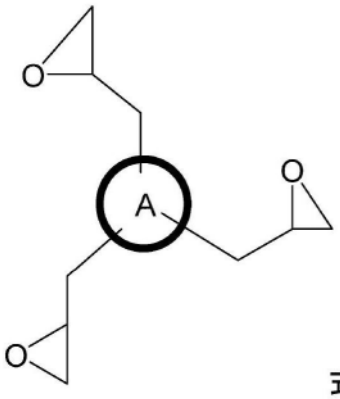
提供用于形成能够形成所希望的抗蚀剂图案的抗蚀剂下层膜的组合物、和使用了该抗蚀剂下层膜形成用组合物的抗蚀剂图案制造方法、半导体装置的制造方法。一种抗蚀剂下层膜形成用组合物，其包含溶解在溶剂中的、化合物(A)与化合物(B)与化合物(C)的反应生成物，上述化合物(A)为下述式(1)(在式(1)中，A表示包含脂肪族环、芳香族环或杂环的有机基)所示的化合物，上述化合物(B)具有与环氧基具有反应性的2个官能团，上述化合物(C)具有与环氧基具有反应性的1个官能团。



(1)

CN 116234852 A

1.一种抗蚀剂下层膜形成用组合物,其包含溶解在溶剂中的、化合物(A)与化合物(B)与化合物(C)的反应生成物,所述化合物(A)为下述式(1)所示的化合物,



式(1)

在式(1)中,A表示包含脂肪族环、芳香族环或杂环的有机基,

所述化合物(B)具有与环氧基具有反应性的2个官能团,

所述化合物(C)具有与环氧基具有反应性的1个官能团。

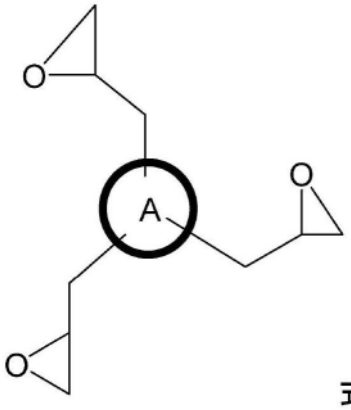
2.根据权利要求1所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述式(1)中的A为杂环。

3.根据权利要求2所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述杂环为三嗪。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述化合物(B)为包含脂肪族环、芳香族环、杂环、氟原子、碘原子或硫原子的、具有与环氧基具有反应性的2个官能团的化合物。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,所述化合物(C)为包含可以被取代基取代的脂肪族环或芳香族环的、具有与环氧基具有反应性的1个官能团的化合物。

6.一种抗蚀剂下层膜形成用组合物,其包含溶解在溶剂中的、化合物(A)与化合物(B)的反应生成物(a),所述化合物(A)为下述式(1)所示的化合物,所述化合物(B)为不包含二硫键的、具有与环氧基具有反应性的2个官能团的化合物,



式(1)

在式(1)中,A表示包含脂肪族环、芳香族环或杂环的有机基。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,其进一步包含产酸剂。

8.根据权利要求1～7中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,其进一步包含交联剂。

9.一种抗蚀剂下层膜,其特征在于,是由权利要求1～8中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的涂布膜的烧成物。

10.一种进行了图案形成的基板的制造方法,其包含下述工序:在半导体基板上涂布权利要求1～8中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物并进行烘烤而形成抗蚀剂下层膜的工序;在所述抗蚀剂下层膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序;将被所述抗蚀剂下层膜和所述抗蚀剂被覆了的半导体基板曝光的工序;将曝光后的所述抗蚀剂膜显影,进行图案形成的工序。

11.一种半导体装置的制造方法,其特征在于,包含下述工序:

在半导体基板上,形成由权利要求1～8中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的抗蚀剂下层膜的工序;

在所述抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜的工序;

通过对抗蚀剂膜进行光或电子射线的照射与之后的显影而形成抗蚀剂图案的工序;

通过经由所形成的所述抗蚀剂图案对所述抗蚀剂下层膜进行蚀刻,从而形成被图案化了的抗蚀剂下层膜的工序;以及

利用被图案化了的所述抗蚀剂下层膜对半导体基板进行加工的工序。

包含3官能化合物的反应生成物的抗蚀剂下层膜形成用组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及在半导体制造中的光刻工艺中,特别是最前端(ArF、EUV、EB等)的光刻工艺所使用的组合物。此外,涉及应用了上述抗蚀剂下层膜的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法、和半导体装置的制造方法。

背景技术

[0002] 一直以来在半导体装置的制造中,通过使用了抗蚀剂组合物的光刻进行微细加工。上述微细加工是下述加工法:在硅晶片等半导体基板上形成光致抗蚀剂组合物的薄膜,在其上经由描绘了器件的图案的掩模图案而照射紫外线等活性光线,进行显影,获得光致抗蚀剂图案,以所得的光致抗蚀剂图案作为保护膜对基板进行蚀刻处理,从而在基板表面形成与上述图案对应的微细凹凸。近年来,半导体器件的高集成度化推进,所使用的活性光线也除了以往使用的i射线(波长365nm)、KrF准分子激光(波长248nm)、ArF准分子激光(波长193nm)以外,还在最前端的微细加工中研究了EUV光(波长13.5nm)或EB(电子射线)的实用化。与此相伴,由来自半导体基板等的影响引起的、抗蚀剂图案形成不良成为大问题。因此为了解决该问题,广泛研究了在抗蚀剂与半导体基板之间设置抗蚀剂下层膜的方法。

[0003] 在专利文献1中公开了具有二硫化物结构的抗蚀剂下层膜形成用组合物。在专利文献2中公开了光刻用防反射膜形成用组合物。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开2019/151471号公报

[0007] 专利文献2:国际公开02/086624号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 作为抗蚀剂下层膜所要求的特性,可举出例如,不与形成于上层的抗蚀剂膜发生混合(不溶于抗蚀剂溶剂)、与抗蚀剂膜相比干蚀刻速度快。

[0010] 在伴随EUV曝光的光刻的情况下,所形成的抗蚀剂图案的线宽变为32nm以下,EUV曝光用的抗蚀剂下层膜与以往相比,将膜厚度形成得薄而使用。在形成这样的薄膜时,由于基板表面、所使用的聚合物等的影响,从而针孔、凝集等易于发生,难以形成没有缺陷的均匀的膜。

[0011] 另一方面,在抗蚀剂图案形成时,在显影工序中,在使用能够溶解抗蚀剂膜的溶剂、通常为有机溶剂将上述抗蚀剂膜的未曝光部除去,将该抗蚀剂膜的曝光部作为抗蚀剂图案而残留的负显影工艺、将上述抗蚀剂膜的曝光部除去,将该抗蚀剂膜的未曝光部作为抗蚀剂图案而残留的正显影工艺中,抗蚀剂图案的密合性的改善成为大课题。

[0012] 此外,要求抑制抗蚀剂图案形成时的LWR(Line Width Roughness、线宽粗糙度、线

宽的波动(粗糙度))的恶化、形成具有良好的矩形形状的抗蚀剂图案、以及提高抗蚀剂灵敏度。

[0013] 本发明的目的是提供解决了上述课题的、用于形成能够形成所希望的抗蚀剂图案的抗蚀剂下层膜的组合物、和使用该抗蚀剂下层膜形成用组合物的抗蚀剂图案形成方法。

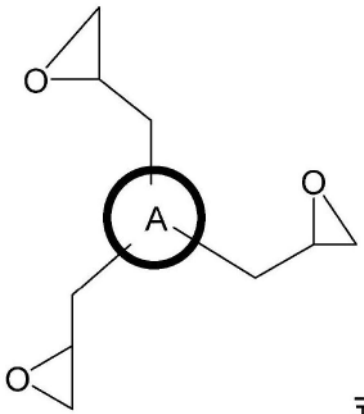
[0014] 用于解决课题的方法

[0015] 本发明包含以下方案。

[0016] [1]

[0017] 一种抗蚀剂下层膜形成用组合物,其包含溶解在溶剂中的、化合物(A)与化合物(B)与化合物(C)的反应生成物,上述化合物(A)为下述式(1)所示的化合物,上述化合物(B)具有与环氧基具有反应性的2个官能团,上述化合物(C)具有与环氧基具有反应性的1个官能团。

[0018]



式(1)

[0019] (在式(1)中,A表示包含脂肪族环、芳香族环或杂环的有机基)

[0020] [2]

[0021] 根据[1]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,上述式(1)中的A为杂环。

[0022] [3]

[0023] 根据[2]所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,上述杂环为三嗪。

[0024] [4]

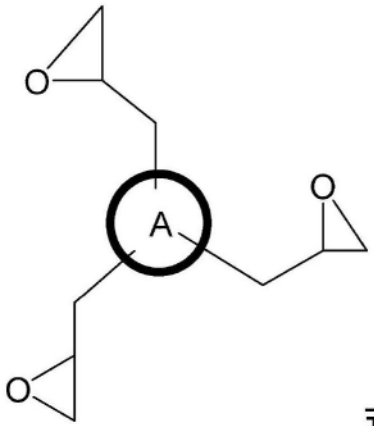
[0025] 根据[1]～[3]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,上述化合物(B)为包含脂肪族环、芳香族环、杂环、氟原子、碘原子或硫原子的、具有与环氧基具有反应性的2个官能团的化合物。

[0026] [5]

[0027] 根据[1]～[4]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,上述化合物(C)为包含可以被取代基取代的脂肪族环或芳香族环的、具有与环氧基具有反应性的1个官能团的化合物。

[0028] [6]

[0029] 一种抗蚀剂下层膜形成用组合物,其包含溶解在溶剂中的、化合物(A)与化合物(B)的反应生成物(a),上述化合物(A)为下述式(1)所示的化合物,上述化合物(B)为不包含二硫键的、具有与环氧基具有反应性的2个官能团的化合物。

[0030] 

式(1)

[0031] (在式(1)中,A表示包含脂肪族环、芳香族环或杂环的有机基)

[0032] [7]

[0033] 根据[1]～[6]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,其进一步包含产酸剂。

[0034] [8]

[0035] 根据[1]～[7]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物,其进一步包含交联剂。

[0036] [9]

[0037] 一种抗蚀剂下层膜,其特征在于,是由[1]～[8]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的涂布膜的烧成物。

[0038] [10]

[0039] 一种进行了图案形成的基板的制造方法,其包含下述工序:在半导体基板上涂布权利要求1～8中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物并进行烘烤而形成抗蚀剂下层膜的工序;在上述抗蚀剂下层膜上涂布抗蚀剂并进行烘烤而形成抗蚀剂膜的工序;将被上述抗蚀剂下层膜和上述抗蚀剂被覆了的半导体基板曝光的工序;将曝光后的上述抗蚀剂膜显影,进行图案形成的工序。

[0040] [11]

[0041] 一种半导体装置的制造方法,其特征在于,包含下述工序:

[0042] 在半导体基板上,形成由[1]～[8]中任一项所述的抗蚀剂下层膜形成用组合物形成的抗蚀剂下层膜的工序;

[0043] 在上述抗蚀剂下层膜上形成抗蚀剂膜的工序;

[0044] 通过对抗蚀剂膜进行光或电子射线的照射与之后的显影而形成抗蚀剂图案的工序;

[0045] 通过经由所形成的上述抗蚀剂图案对上述抗蚀剂下层膜进行蚀刻,从而形成被图案化了的抗蚀剂下层膜的工序;以及

[0046] 利用被图案化了的上述抗蚀剂下层膜对半导体基板进行加工的工序。

[0047] [12]

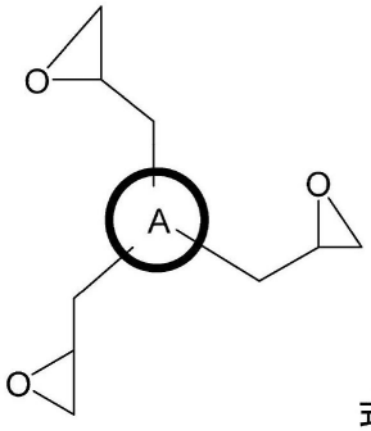
[0048] 反应生成物、特别是用于抗蚀剂下层膜形成用组合物的反应生成物的制造方法,其包含下述工序:在溶剂中,使包含化合物(A)、化合物(B)和化合物(C)的混合物反应的工

序，

[0049] 上述化合物(A)由下述式(1)表示，

[0050] 上述化合物(B)具有与环氧基具有反应性的2个官能团，

[0051] 上述化合物(C)具有与环氧基具有反应性的1个官能团。

[0052] 

式(1)

[0053] (在式(1)中，A表示包含脂肪族环、芳香族环或杂环的有机基)

[0054] [13]

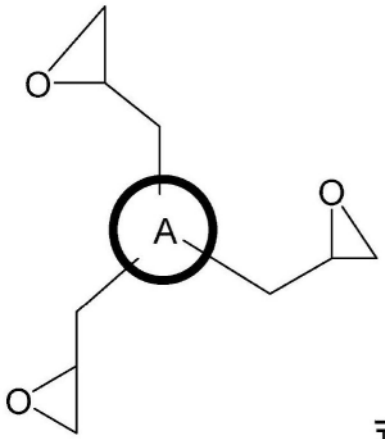
[0055] 一种抗蚀剂下层膜形成用组合物的制造方法，其包含下述工序：在[12]所述的反应生成物中进一步混合同种或不同种的溶剂的工序。

[0056] [14]

[0057] 反应生成物、特别是用于抗蚀剂下层膜形成用组合物的反应生成物的制造方法，其包含下述工序：在溶剂中，使包含化合物(A)和化合物(B)的混合物反应的工序，

[0058] 上述化合物(A)由下述式(1)表示，

[0059] 上述化合物(B)为不包含二硫键的、具有与环氧基具有反应性的2个官能团的化合物。

[0060] 

式(1)

[0061] (在式(1)中，A表示包含脂肪族环、芳香族环或杂环的有机基)

[0062] [15]

[0063] 一种抗蚀剂下层膜形成用组合物的制造方法，其包含下述工序：在[14]所述的反应生成物中进一步混合同种或不同种的溶剂的工序。

[0064] 发明的效果

[0065] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物具有对被加工半导体基板的优异的涂布性，

可以实现抗蚀剂图案形成时的抗蚀剂与抗蚀剂下层膜界面的密合性的提高、和灵敏度的提高。特别是在EUV光(波长13.5nm)或EB(电子射线)曝光时发挥显著的效果。

具体实施方式

[0066] ＜抗蚀剂下层膜形成用组合物＞

[0067] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物包含：

[0068] 溶剂;以及

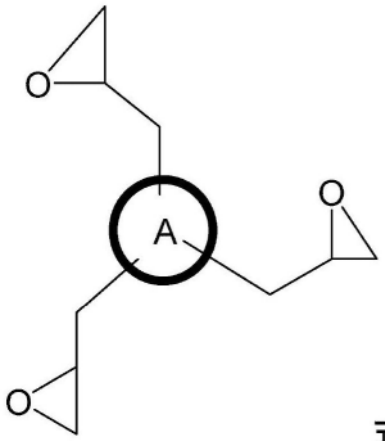
[0069] 使包含化合物(A)、化合物(B)、和化合物(C)的混合物反应而获得的、能够溶解于上述溶剂的反应生成物，

[0070] 上述化合物(A)由下述式(1)表示，

[0071] 上述化合物(B)具有与环氧基具有反应性的2个官能团，

[0072] 上述化合物(C)具有与环氧基具有反应性的1个官能团。

[0073]



式(1)

[0074] (在式(1)中,A表示包含脂肪族环、芳香族环或杂环的有机基)

[0075] 优选化合物(A)～(C)的混合物的摩尔比;(C)/((A)+(B))为0.5以上且2以下。通过以摩尔比;(C)/((A)+(B))为0.5以上且2以下的范围使化合物(A)～(C)的混合物反应,从而可以抑制反应生成物的重均分子量的过度的增大,可以制造在反应生成物分子的各末端以一定程度的比例存在化合物(C)的反应生成物。通过使化合物(C)存在于末端,从而在上述溶剂中的溶解性提高。

[0076] 化合物(A)、化合物(B)和化合物(C)的反应生成物例如可以通过实施例所记载的方法进行反应而获得。

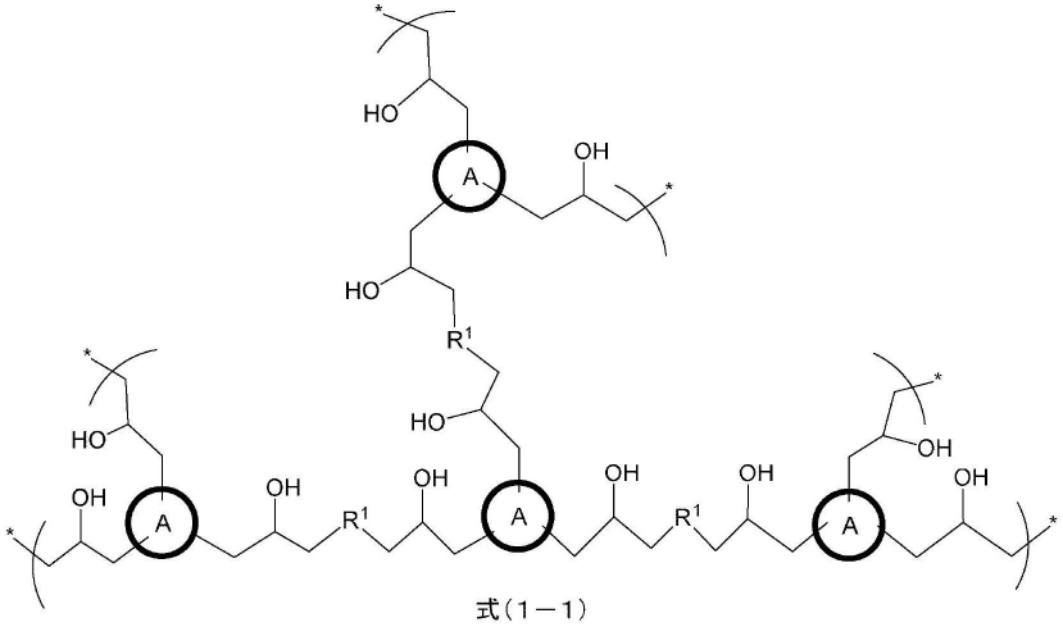
[0077] 反应时的化合物(A)、化合物(B)和化合物(C)的混合摩尔比;(C)/((A)+(B))为0.5以上且2以下,可以为0.5以上且1.9以下,可以为0.5以上且1.8以下,可以为0.5以上且1.7以下,可以为0.5以上且1.6以下,可以为0.5以上且1.5以下,可以为0.5以上且1.4以下,可以为0.5以上且1.3以下,可以为0.5以上且1.2以下,可以为0.5以上且1.1以下,可以为0.5以上且1.0以下。

[0078] 上述所谓“能够溶解于溶剂”,是指维持反应生成物均匀地溶解于后述溶剂的状态,例如,是指在一定的条件(例如在5～40℃的范围,1个月)保存后也在目视上不存在上述反应生成物的析出物(也包含凝胶),该组合物使用孔径0.05μm～0.1μm的微型过滤器,能够在30分钟以内将组合物100mL全部过滤。

[0079] 作为上述与环氧基具有反应性的官能团，可举出羟基、酰基、乙酰基、甲酰基、苯甲酰基、羧基、羰基、氨基、亚氨基、氰基、偶氮基、叠氮基、硫醇基、磺基、烯丙基和酸酐，但优选为羧基。

[0080] 上述反应生成物包含下述式(1-1)所示的部分结构。

[0081]



式(1－1)

[0082] (在式(1-1)中，A表示包含脂肪族环、芳香族环或杂环的有机基，R^1表示由上述化合物(B)衍生的残基，＊表示与上述化合物(B)或上述化合物(C)的结合部分)

[0083] 上述反应生成物的重均分子量的下限例如为500、1,000、2,000、或3,000，上述反应生成物的重均分子量的上限例如为30,000、20,000、或10,000。

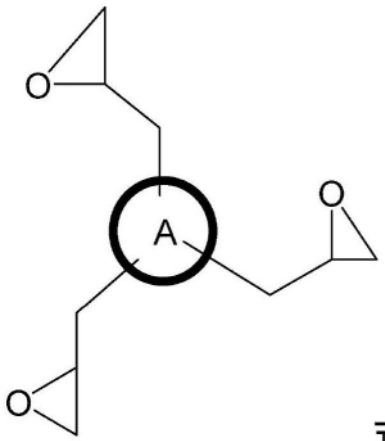
[0084] 上述R^1优选为后述包含脂肪族环、芳香族环、杂环或硫原子的2价有机基。

[0085] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物可以包含：

[0086] 使包含化合物(A)、和化合物(B)的混合物反应而获得的反应生成物(a)，上述化合物(A)由下述式(1)表示，上述化合物(B)为不包含二硫键的、具有与环氧基具有反应性的2个官能团的化合物；以及

[0087] 溶剂。

[0088]



式(1)

[0089] (在式(1)中，A表示包含脂肪族环、芳香族环或杂环的有机基)

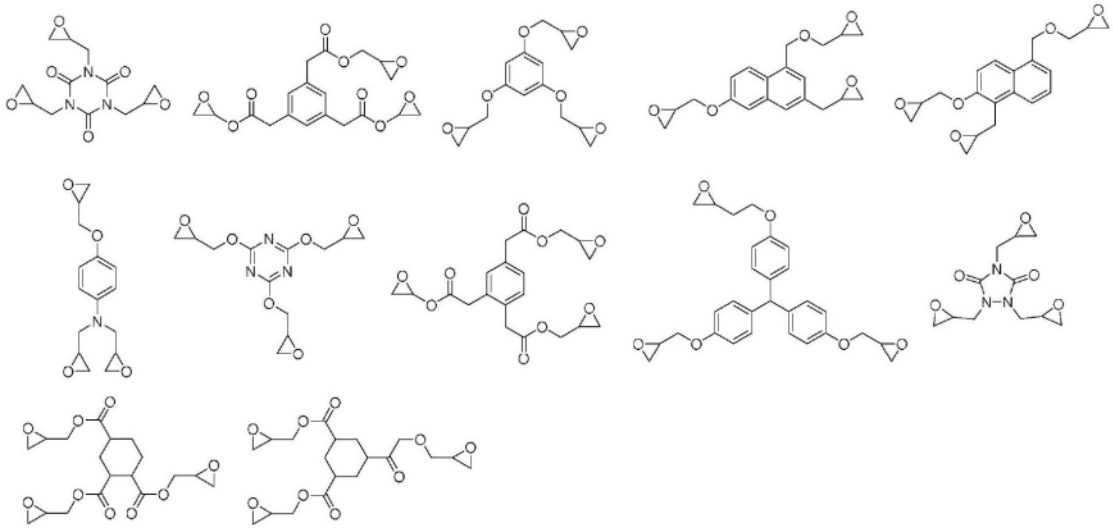
[0090] 在上述反应生成物(a)的情况下，上述化合物(A)与1个二硫键也不包含的、具有与

环氧基具有反应性的2个官能团的上述化合物(B)的摩尔比例如为1:0.1～10。优选为1:1～5,进一步优选为1:3。

[0091] 上述反应生成物(a)的重均分子量的下限例如为500、1,000、2,000、或3,000,上述反应生成物的重均分子量的上限例如为30,000、20,000、或10,000。

[0092] ＜化合物(A)＞

[0093] 式(1)所示的化合物(化合物(A))只要是含有包含脂肪族环、芳香族环或杂环的有机基、发挥本申请的效果的化合物,就没有限定,例如例示于以下。

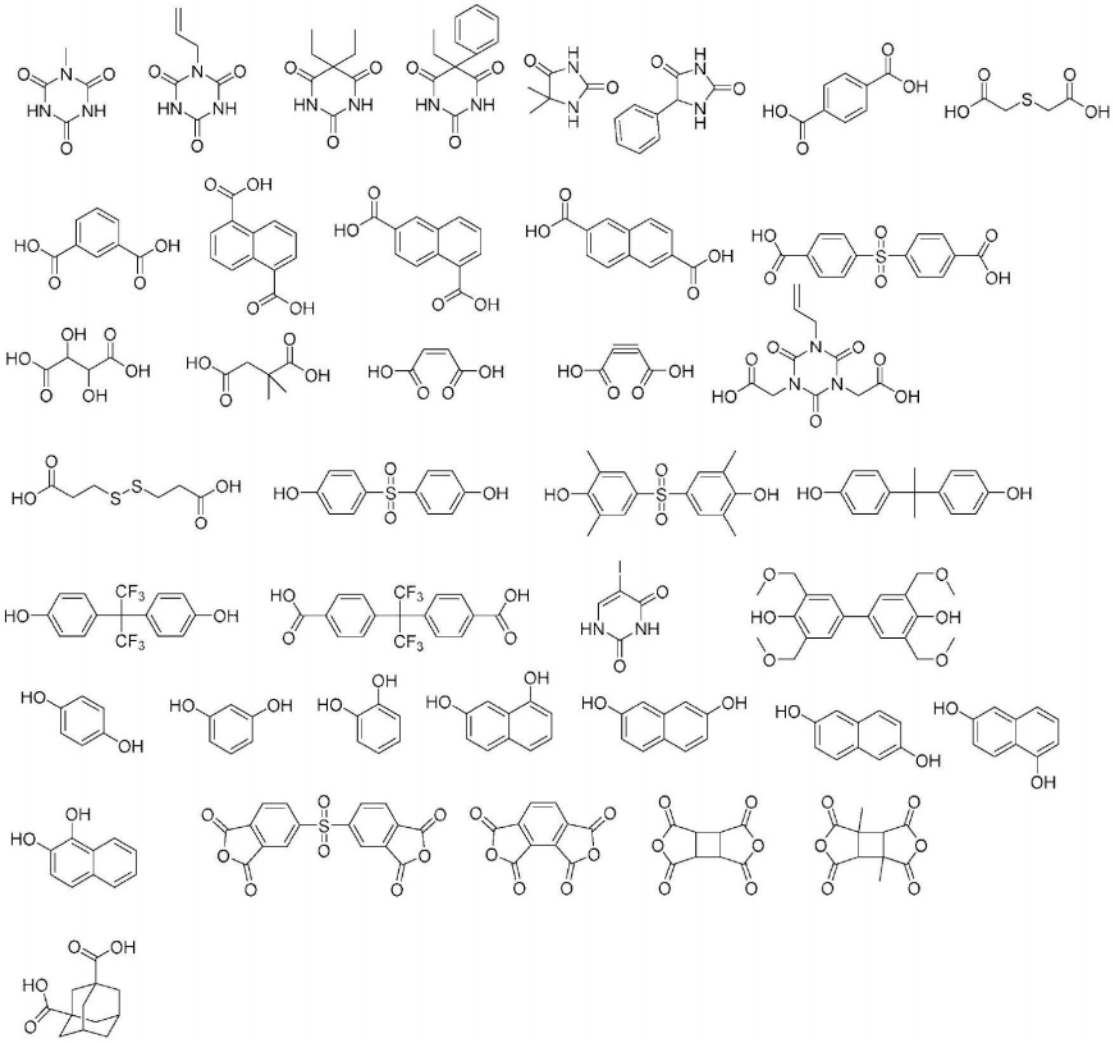
[0094] 

[0095] 优选上述式(1)中的A为杂环。优选上述杂环为三嗪。优选上述杂环为1,2,3-三嗪。优选上述杂环为三嗪三酮。

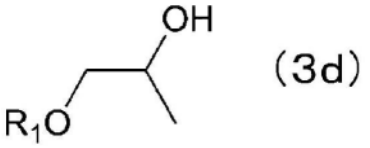
[0096] ＜化合物(B)＞

[0097] 上述化合物(B)只要是发挥本申请的效果的化合物,就没有限定,但优选为包含脂肪族环、芳香族环、杂环、氟原子、碘原子或硫原子的具有与环氧基具有反应性的2个官能团的化合物。上述硫原子优选作为硫醚键、二硫键或磺酰基而被包含于上述化合物。

[0098] 上述化合物(B)例如例示于以下。

[0099] 

[0100] 在上述化合物(B)为酸二酐的情况下，上述环氧基与未反应的羧基可以为游离的，也可以与下述式(3d)所示的至少1种化合物反应。

[0101] 

(3d)

[0102] (在式(3-d)中，R_1表示甲基或乙基。)

[0103] ＜化合物(C)＞

[0104] 上述化合物(C)只要是发挥本申请的效果的化合物，就没有限定，但优选为包含可以被取代基取代的脂肪族环或芳香族环的、具有与环氧基具有反应性的1个官能团的化合物。

[0105] 上述化合物(C)可以包含可以被取代基取代的脂肪族环。

[0106] 优选上述脂肪族环为碳原子数3～10的单环式或多环式脂肪族环。作为上述碳原子数3～10的单环式或多环式脂肪族环，可举出环丙烷、环丁烷、环戊烷、环己烷、环己烯、环庚烷、环辛烷、环壬烷、环癸烷、螺二环戊烷、二环[2.1.0]戊烷、二环[3.2.1]辛烷、三环[3.2.1.$0^{2,7}$]辛烷、螺[3,4]辛烷、降冰片烷、降冰片烯、三环[3.3.1.$1^{3,7}$]癸烷(金刚烷)等。

[0107] 优选上述多环式脂肪族环为二环环或三环环。

[0108] 作为上述二环环，可举出降冰片烷、降冰片烯、螺二环戊烷、二环[2.1.0]戊烷、二环[3.2.1]辛烷、螺[3,4]辛烷等。

[0109] 作为上述三环环，可举出三环[3.2.1.$0^{2,7}$]辛烷、三环[3.3.1.$1^{3,7}$]癸烷(金刚烷)。

[0110] 上述所谓可以被取代基取代的脂肪族环，是指该脂肪族环的1个以上氢原子可以被下述所记载的取代基置换。

[0111] 作为上述取代基，优选选自羟基、直链状或支链状的碳原子数1～10的烷基、碳原子数1～20的烷氧基、碳原子数6～40的芳基、可以被氧原子中断的碳原子数1～10的酰氧基和羧基。

[0112] 作为上述碳原子数1～20的烷氧基，可举出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊基氧基、1-甲基-正丁氧基、2-甲基-正丁氧基、3-甲基-正丁氧基、1,1-二甲基-正丙氧基、1,2-二甲基-正丙氧基、2,2-二甲基-正丙氧基、1-乙基-正丙氧基、正己基氧基、1-甲基-正戊基氧基、2-甲基-正戊基氧基、3-甲基-正戊基氧基、4-甲基-正戊基氧基、1,1-二甲基-正丁氧基、1,2-二甲基-正丁氧基、1,3-二甲基-正丁氧基、2,2-二甲基-正丁氧基、2,3-二甲基-正丁氧基、3,3-二甲基-正丁氧基、1-乙基-正丁氧基、2-乙基-正丁氧基、1,1,2-三甲基-正丙氧基、1,2,2-三甲基-正丙氧基、1-乙基-1-甲基-正丙氧基、和1-乙基-2-甲基-正丙氧基、环戊基氧基、环己基氧基、降冰片基氧基、金刚烷基氧基、金刚烷甲基氧基、金刚烷乙基氧基、四环癸基氧基、三环癸基氧基。

[0113] 作为上述碳原子数6～40的芳基，可举出苄基、萘基、蒽基、菲基或芘基，但它们之中优选为苯基。

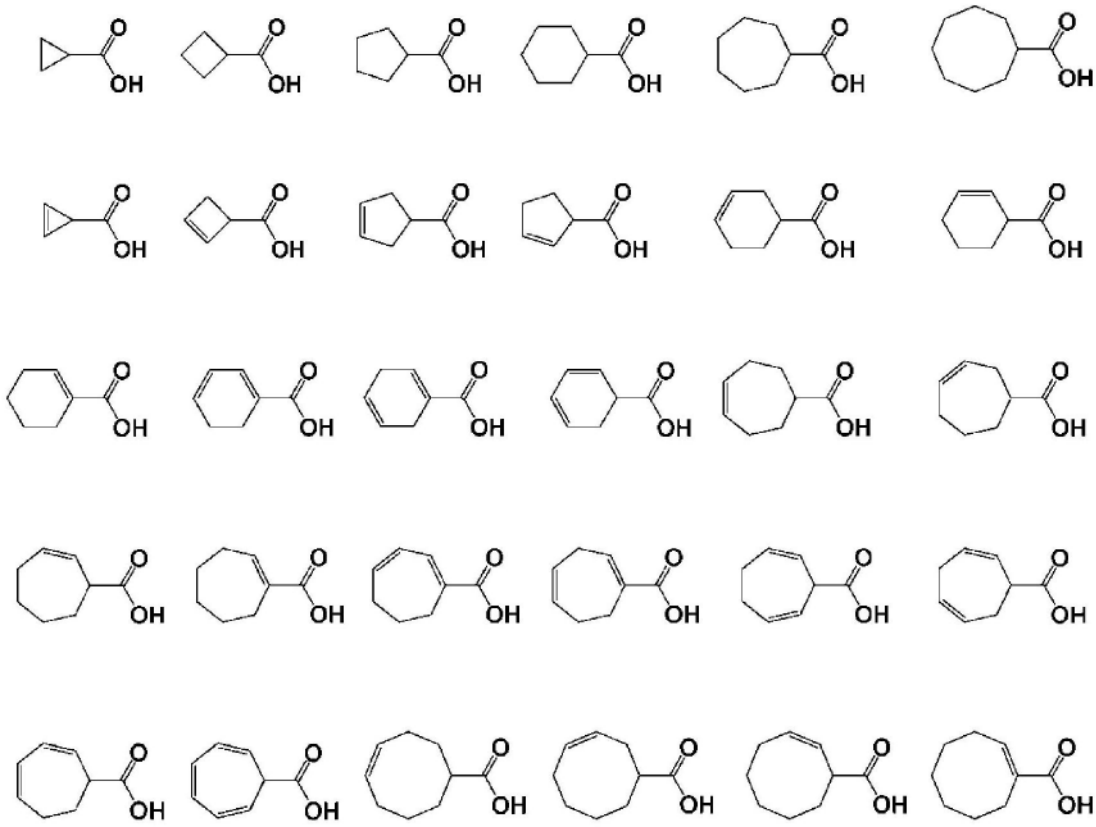
[0114] 作为上述碳原子数1～10的酰氧基，是指下述式(4)所示的基团。

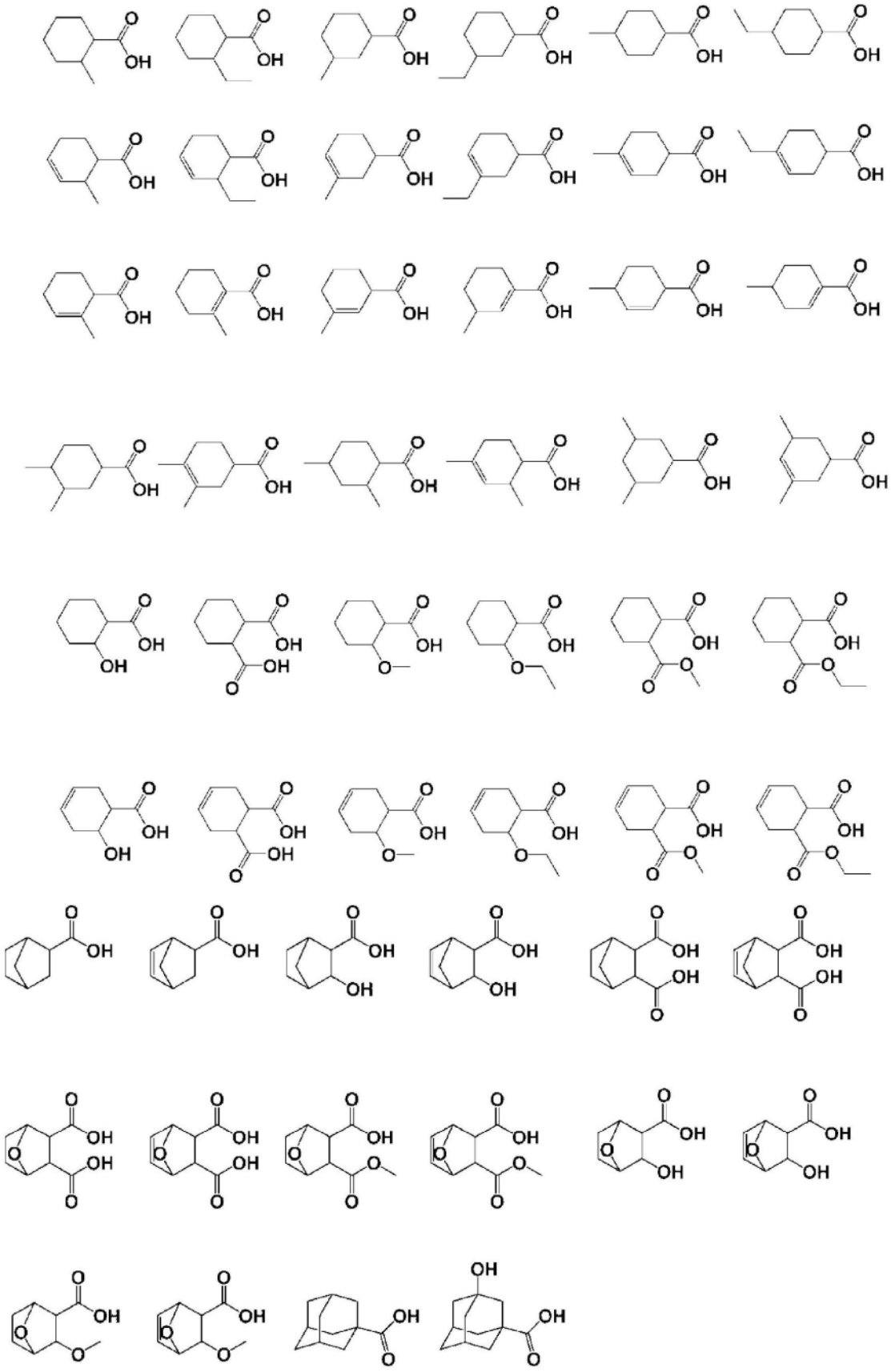
[0115] Z-COO-*式(4)

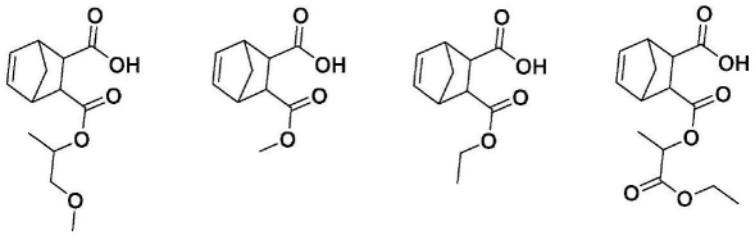
[0116] (在式(4)中，Z为氢原子、上述碳原子数1～10的烷基之中碳原子数1～9的烷基，上述烷基可以被上述取代基取代，可以被氧原子或酯键中断，可以具有烯丙基或炔丙基。*表示与上述“脂肪族环”的结合部分。)

[0117] 优选上述脂肪族环具有至少1个不饱和键(例如双键、三键)。优选上述脂肪族环具有1个～3个不饱和键。优选上述脂肪族环具有1个或2个不饱和键。上述不饱和键优选为双键。

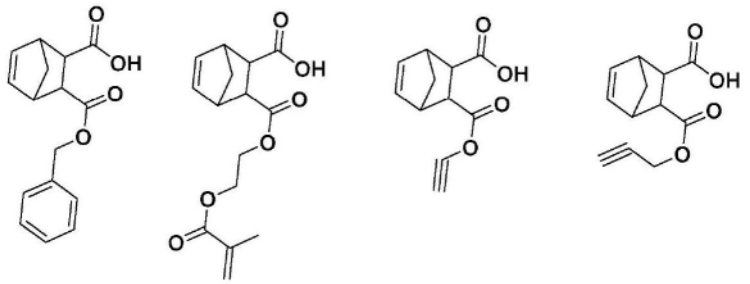
[0118] 作为上述包含可以被取代基取代的脂肪族环的化合物的具体例，可举出以下所记载的化合物。下述具体例的羧基被置换为羟基、酰基、乙酰基、甲酰基、苯甲酰基、羧基、羰基、氨基、亚氨基、氰基、偶氮基、叠氮基、硫醇基、磺基和烯丙基的化合物也可以作为具体例而举出。

[0119] 

[0120] 

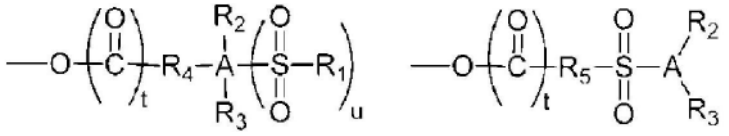


[0121]



[0122] 优选上述化合物(C)由下述式(11)和式(12)表示。

[0123]



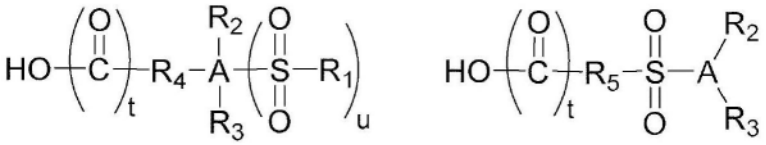
(11) (12)

[0124] (在式(11)和式(12)中，R_1表示可以具有取代基的碳原子数1～6的烷基、苯基、吡啶基、卤代基或羟基，R_2表示氢原子、碳原子数1～6的烷基、羟基、卤代基或-C(=O)O-X所示的酯基，X表示可以具有取代基的碳原子数1～6的烷基，R_3表示氢原子、碳原子数1～6的烷基、羟基或卤代基，R_4表示直接键合、或碳原子数1～8的二价有机基，R_5表示碳原子数1～8的二价有机基，A表示芳香族环或芳香族杂环，t表示0或1，u表示1或2。)

[0125] 关于上述式(11)和式(12)涉及的内容，国际公开第2015/163195号公报所记载的全部公开内容被援用到本申请中。

[0126] 上述式(11)和式(12)所示的上述聚合物末端结构可以通过上述聚合物、与下述式(1a)所示的化合物和/或下述式(2a)所示的化合物的反应来制造。

[0127]

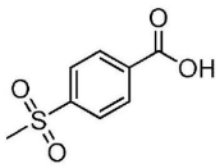


(1a) (2a)

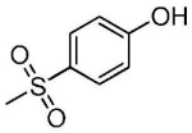
[0128] (上述式(1a)和式(2a)的符号的意思如在上述式(11)和式(12)中说明的那样。)

[0129] 作为上述式(1a)所示的化合物，可以举出例如，下述式所示的化合物。下述化合物的羧基或羟基被酰基、乙酰基、甲酰基、苯甲酰基、羧基、羰基、氨基、亚氨基、氰基、偶氮基、叠氮基、硫醇基、磺基和烯丙基置换而得的化合物也作为具体例而举出。

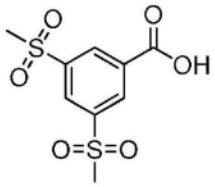
[0130]



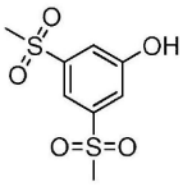
(1a-1)



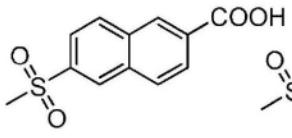
(1a-2)



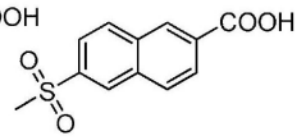
(1a-3)



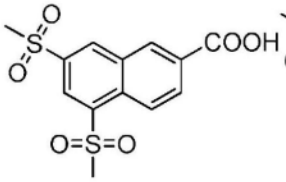
(1a-4)



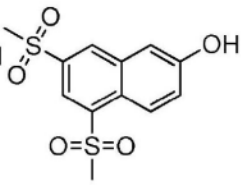
(1a-5)



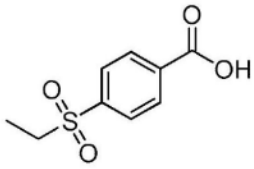
(1a-6)



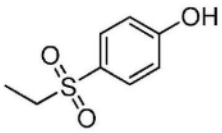
(1a-7)



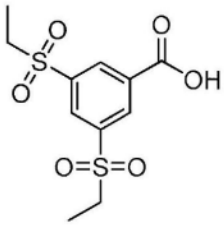
(1a-8)



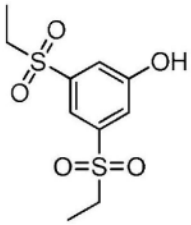
(1a-9)



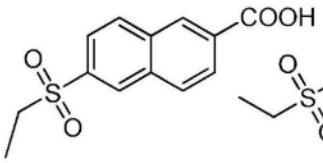
(1a-10)



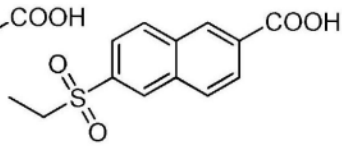
(1a-11)



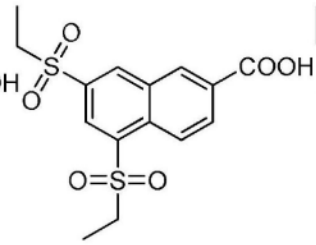
(1a-12)



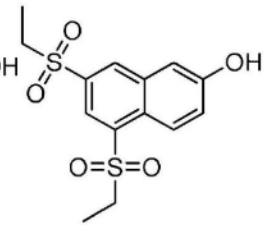
(1a-13)



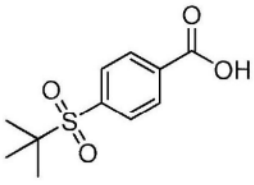
(1a-14)



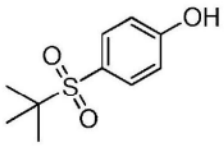
(1a-15)



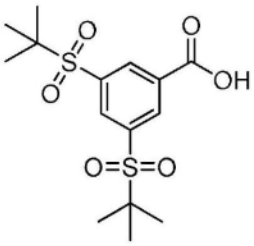
(1a-16)



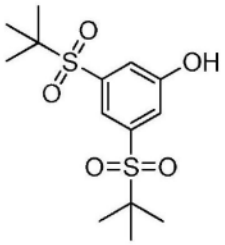
(1a-17)



(1a-18)

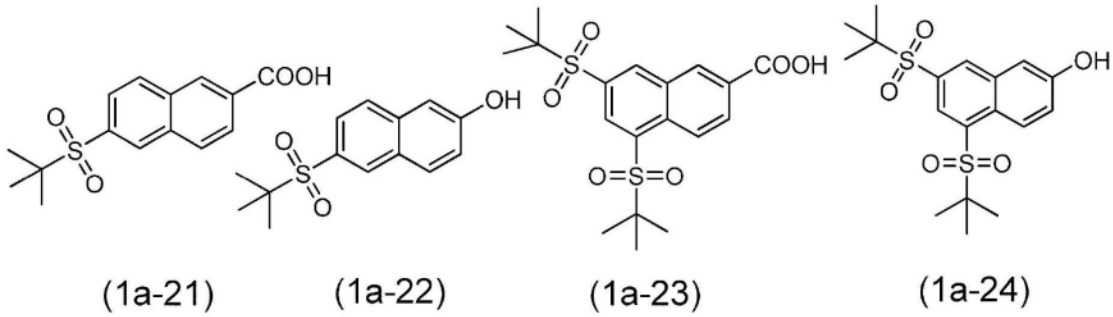


(1a-19)

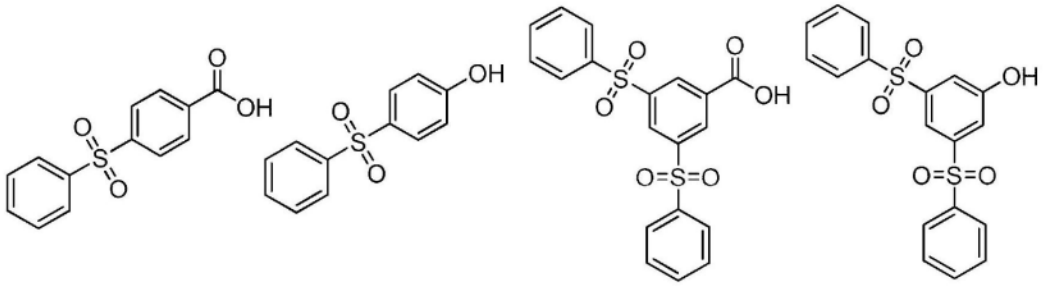


(1a-20)

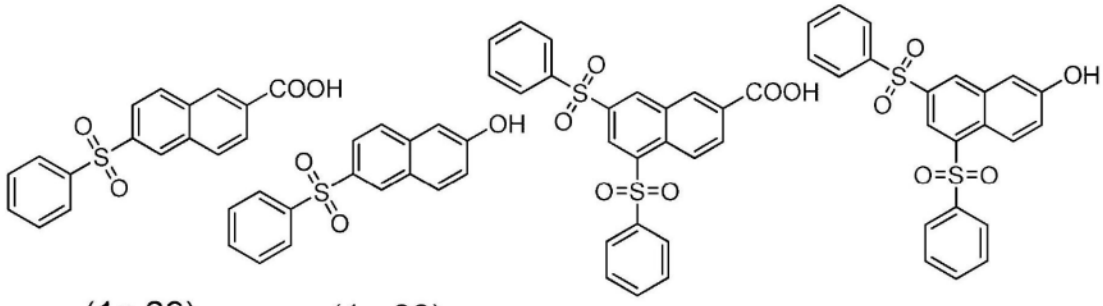
[0131]



(1a-21) (1a-22) (1a-23) (1a-24)

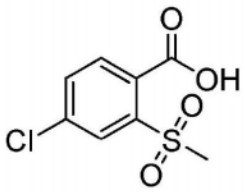


(1a-25) (1a-26) (1a-27) (1a-28)

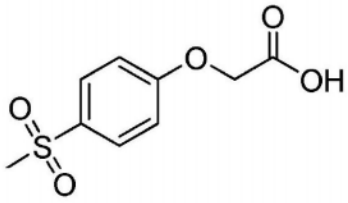


(1a-29) (1a-30) (1a-31) (1a-32)

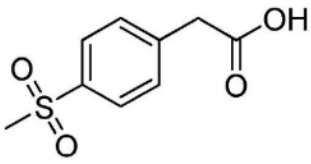
[0132]



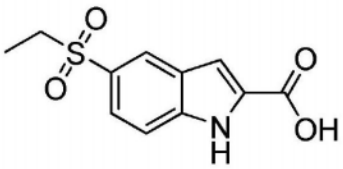
(1a-33)



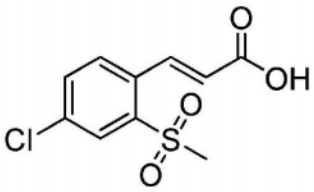
(1a-34)



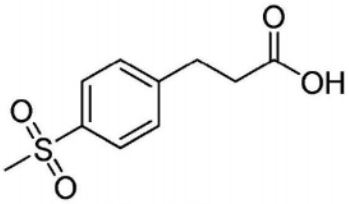
(1a-35)



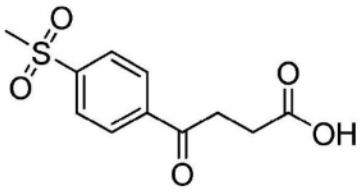
(1a-36)



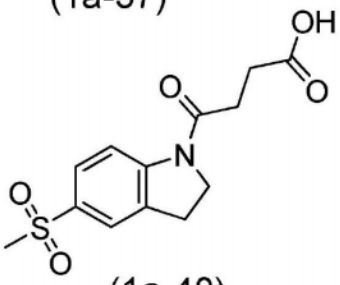
(1a-37)



(1a-38)



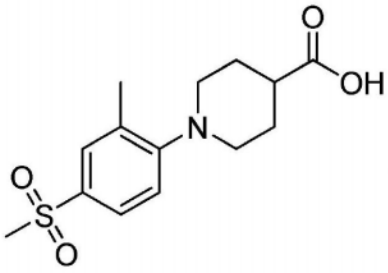
(1a-39)



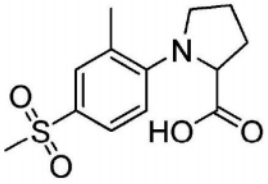
(1a-40)



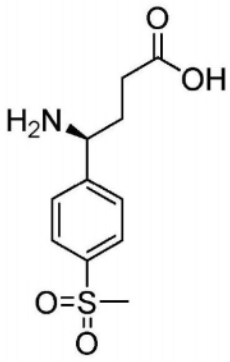
(1a-41)



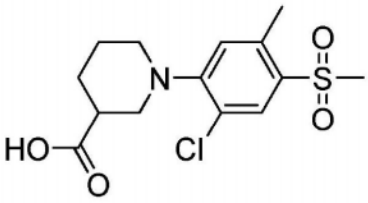
(1a-42)



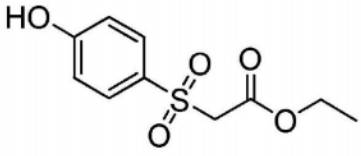
(1a-43)



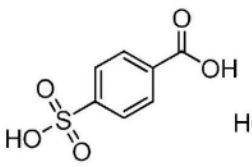
(1a-44)

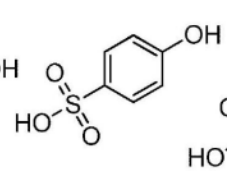


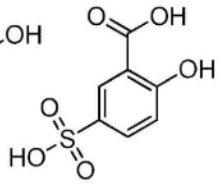
(1a-45)

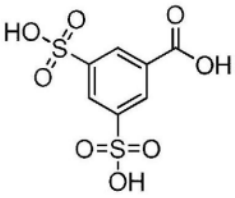


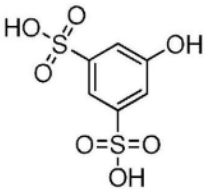
(1a-46)

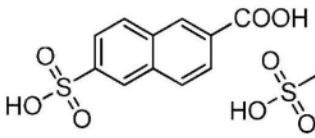

(1a-47)

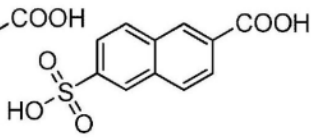

(1a-48)

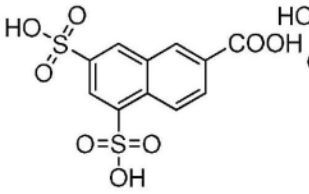

(1a-49)

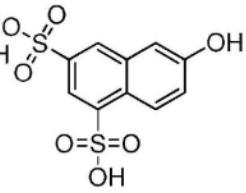

(1a-50)

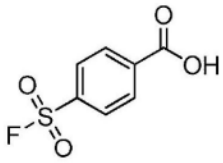

(1a-51)

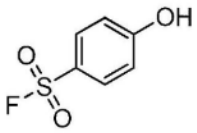

(1a-52)

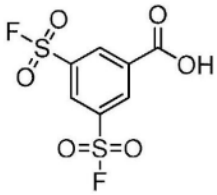

(1a-53)

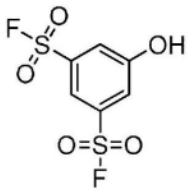

(1a-54)


(1a-55)

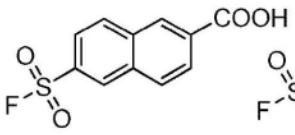

(1a-56)

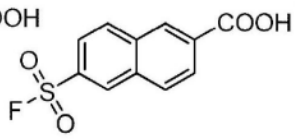

(1a-57)

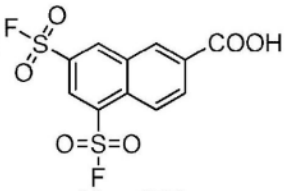

(1a-58)

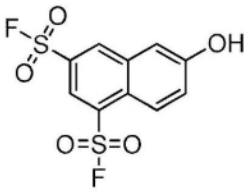

(1a-59)

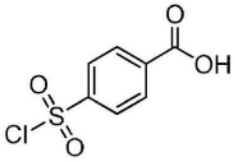
[0133]

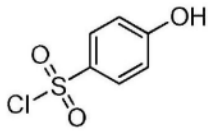

(1a-60)

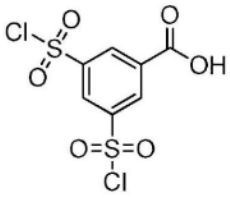

(1a-61)

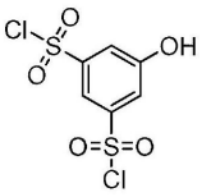

(1a-62)

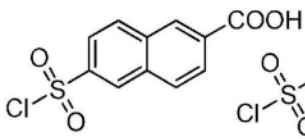

(1a-63)

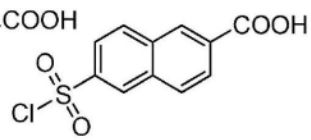

(1a-64)

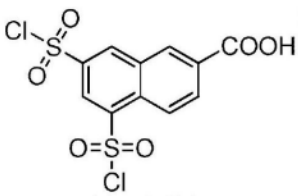

(1a-65)

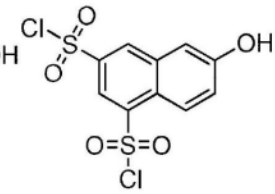

(1a-66)

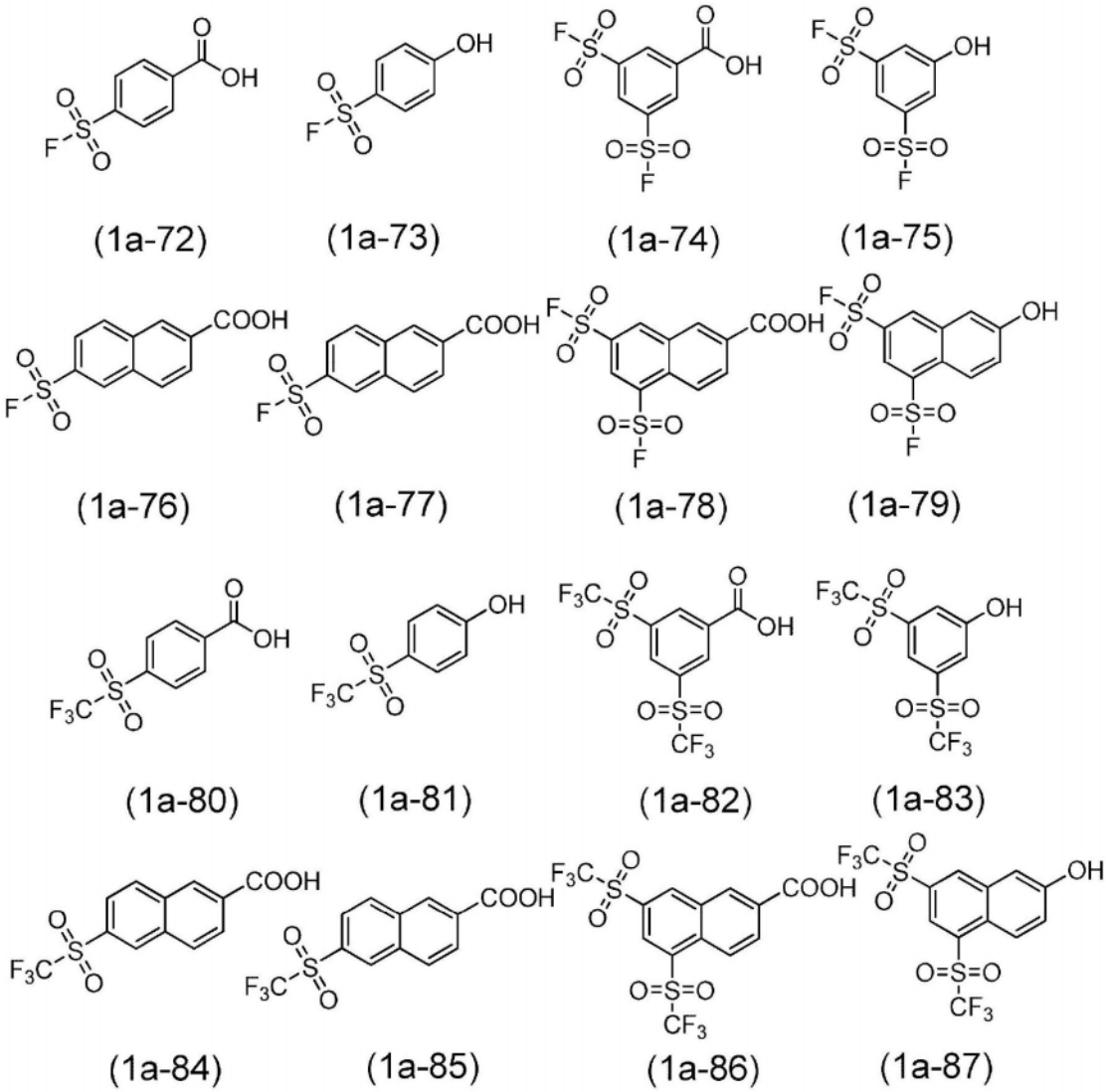

(1a-67)


(1a-68)


(1a-69)


(1a-70)

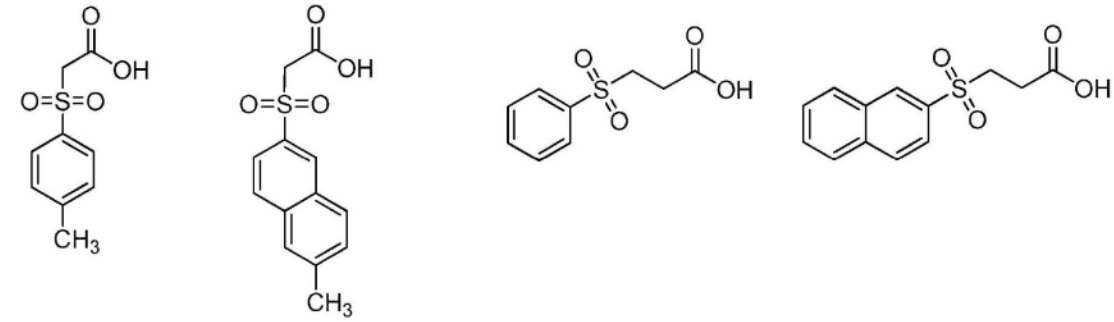

(1a-71)



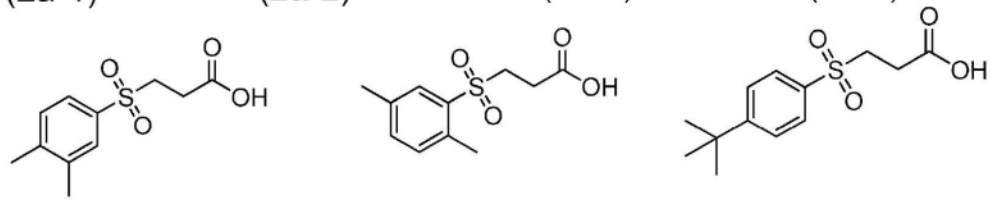
[0134]

[0135] 作为上述式(2a)所示的化合物,可以举出例如,下述式所示的化合物。

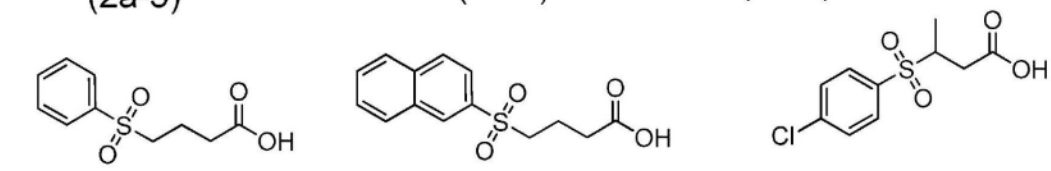
[0136]



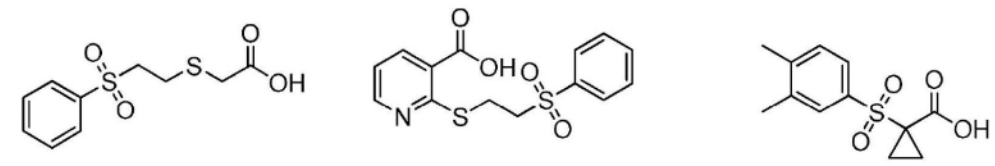
(2a-1) (2a-2) (2a-3) (2a-4)



(2a-5) (2a-6) (2a-7)



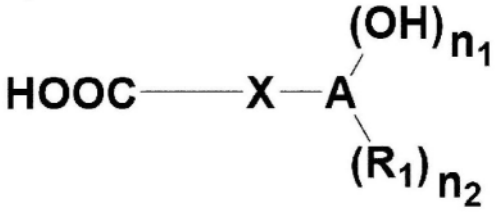
(2a-8) (2a-9) (2a-10)



(2a-11) (2a-12) (2a-13)

[0137] 上述化合物(C)可以为国际公开第2020/071361号公报所记载的、下述式(1-1)所示的化合物。

[0138]



(1-1)

[0139] (在上述式(1-1)中,X为2价有机基,A为碳原子数6～40的芳基,R_1为卤原子、碳原子数1～40的烷基或碳原子数1～40的烷氧基,n1为1～12的整数,n2为0～11的整数。)

[0140] 式(1-1)的羧基可以被置换成羟基、酰基、乙酰基、甲酰基、苯甲酰基、羧基、羰基、氨基、亚氨基、氰基、偶氮基、叠氮基、硫醇基、磺基和烯丙基。

[0141] 作为上述X的具体例,为酯键、醚键、酰胺键、氨基甲酸酯键或脲键,它们之中优选为酯键或醚键。

[0142] 作为上述A的具体例，为由苯、萘、蒽、菲或芘衍生的基团，它们之中优选为由苯、萘、或蒽衍生的基团。

[0143] 作为上述卤原子，可举出氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。

[0144] 作为上述碳原子数1～10烷基的具体例，为甲基、乙基、丙基、丁基、己基或戊基，它们之中优选为甲基。

[0145] 作为上述碳原子数1～10烷氧基的具体例，为甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基或戊氧基，它们之中优选为甲氧基。

[0146] 上述所谓可以被取代，是指上述碳原子数1～10的烷基的一部分或全部氢原子可以被例如氟基或羟基取代。

[0147] 作为上述碳原子数1～10的烷基的具体例，可举出甲基、乙基、丙基、丁基、己基或戊基，但优选为甲基。

[0148] 作为上述碳原子数6～40的芳基，如上所述，但它们之中优选为苯基。

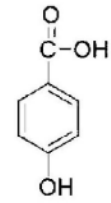
[0149] n1和n3各自独立地为1～12的整数，但优选为1～6的整数。

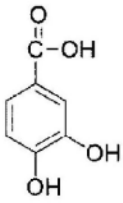
[0150] n2为0～11的整数，但优选为0～2的整数。

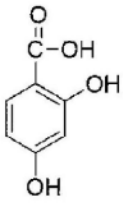
[0151] 在上述式(1-1)中，优选n2为0。

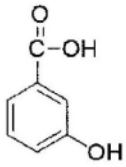
[0152] 作为上述式(1-1)所示的化合物的具体例，可举出下述所记载的化合物。下述记载的化合物的羧基可以被置换为羟基、酰基、乙酰基、甲酰基、苯甲酰基、羧基、羰基、氨基、亚氨基、氰基、偶氮基、叠氮基、硫醇基、磺基和烯丙基。

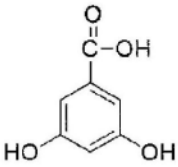
[0153]

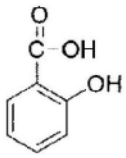

式(A-1)

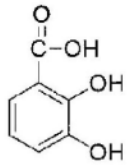

式(A-2)

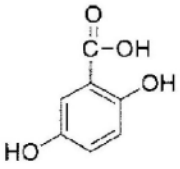

式(A-3)

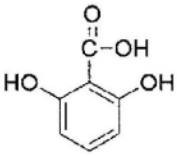

式(A-4)

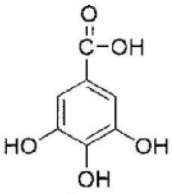

式(A-5)

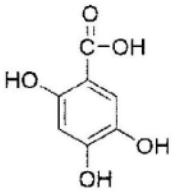

式(A-6)

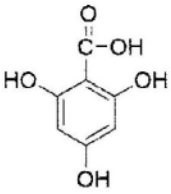

式(A-7)

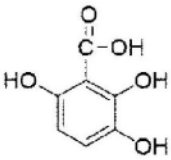

式(A-8)

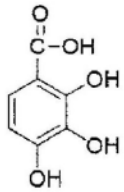

式(A-9)

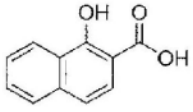

式(A-10)

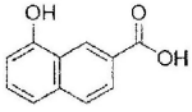

式(A-11)

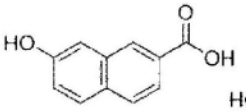

式(A-12)

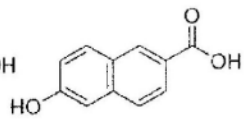

式(A-13)

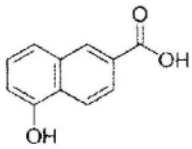

式(A-14)

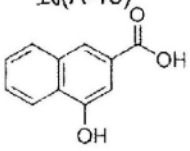

式(A-15)

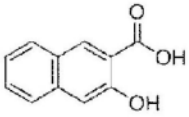

式(A-16)

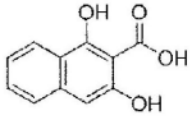

式(A-17)

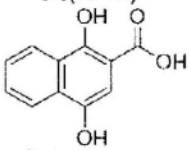

式(A-18)

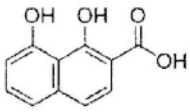

式(A-19)

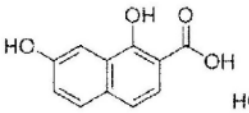

式(A-20)

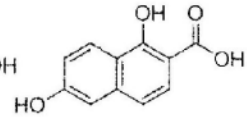

式(A-21)

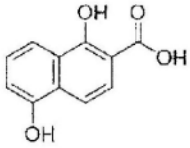

式(A-22)

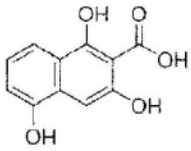

式(A-23)

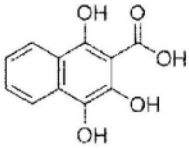

式(A-24)


式(A-25)

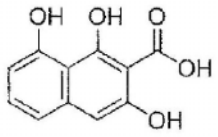

式(A-26)

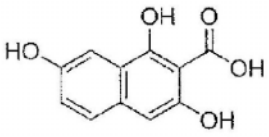

式(A-27)

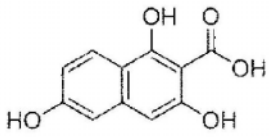

式(A-28)

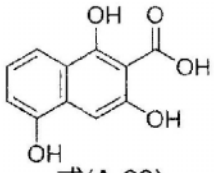

式(A-29)

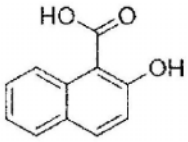
[0154]

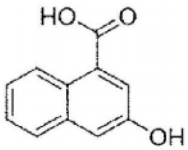

式(A-30)

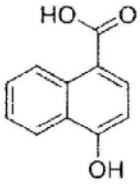

式(A-31)

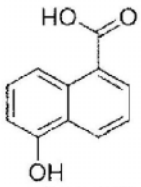

式(A-32)

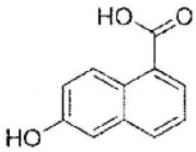

式(A-33)

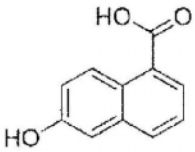

式(A-34)

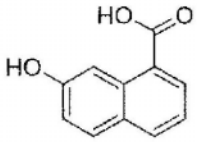

式(A-35)

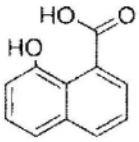

式(A-36)

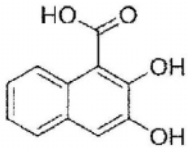

式(A-37)

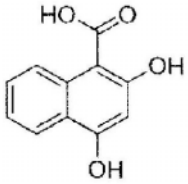

式(A-38)

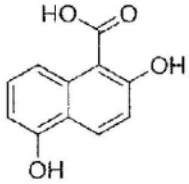

式(A-39)

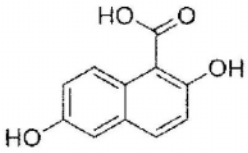

式(A-40)

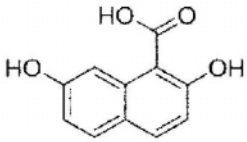

式(A-41)

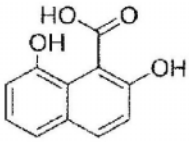

式(A-42)

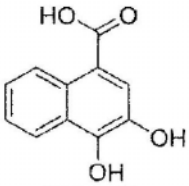

式(A-43)

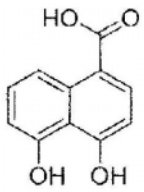

式(A-44)

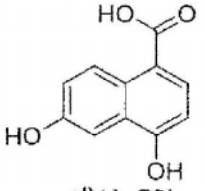

式(A-45)

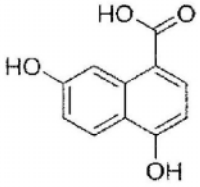

式(A-46)

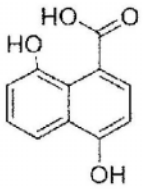

式(A-47)

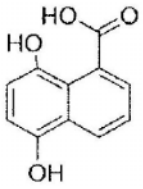

式(A-48)

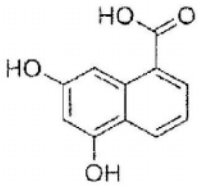

式(A-49)

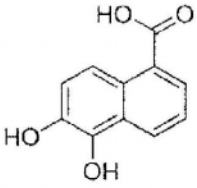

式(A-50)

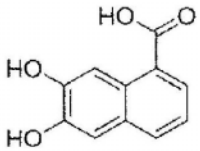

式(A-51)

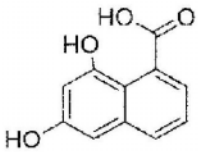

式(A-52)

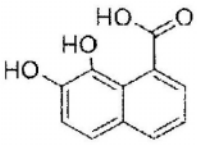

式(A-53)

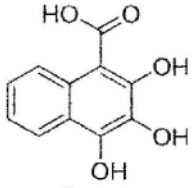

式(A-54)

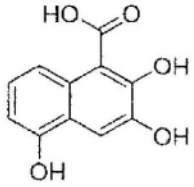

式(A-55)

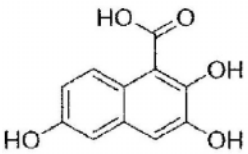

式(A-56)

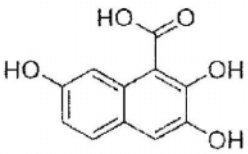

式(A-57)

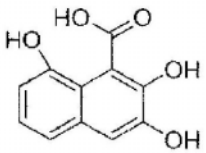

式(A-58)

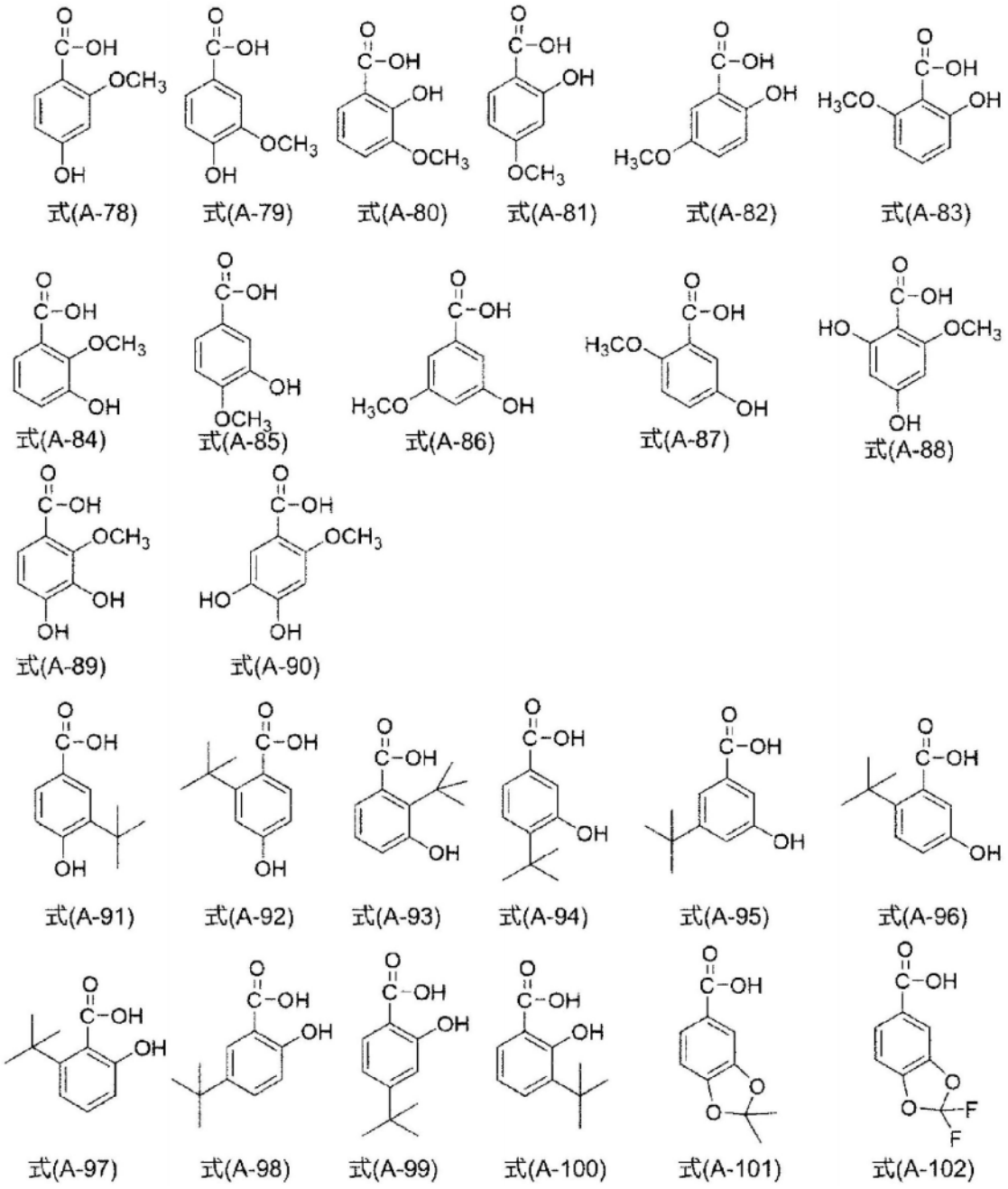

式(A-59)


式(A-60)

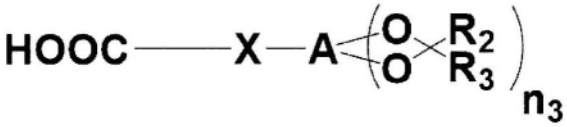

式(A-61)


式(A-62)


式(A-63)

[0155] 

[0156] 上述化合物(C)可以为国际公开第2020/071361号公报所记载的、下述式(2-1)所示的化合物。

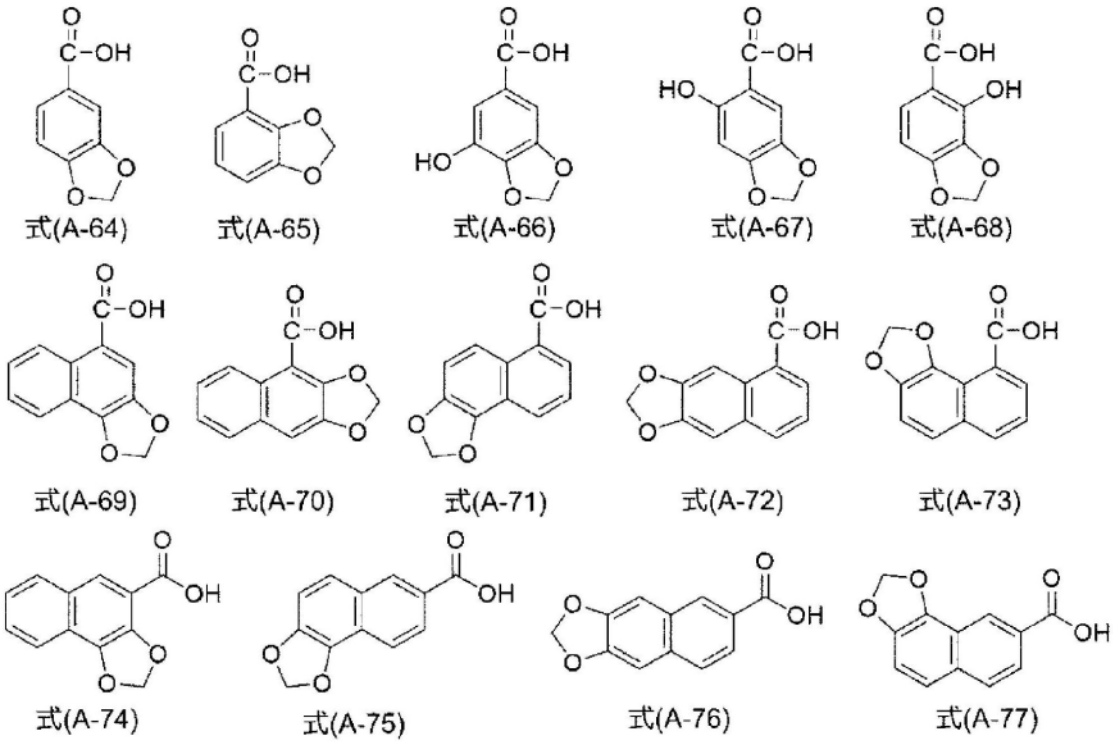
[0157] 

(2-1)

[0158] (在上述式(2-1)中,X为2价有机基,A为碳原子数6～40的芳基,R_2和R_3各自独立地为氢原子、可以被取代的碳原子数1～10的烷基、可以被取代的碳原子数6～40的芳基或卤原子,n3为1～12的整数。)

[0159] 在上述式(2-1)中，在本发明中，各自优选的X、A、R_2、R_3和n3如上所述。在上述式(2-1)中，优选R_2和R_3为氢原子。

[0160] 作为上述式(1-1)所示的化合物的具体例，可举出下述所记载的化合物。下述记载的化合物的羧基可以被置换为羟基、酰基、乙酰基、甲酰基、苯甲酰基、羧基、羰基、氨基、亚氨基、氰基、偶氮基、叠氮基、硫醇基、磺基和烯丙基。

[0161] 

[0162] 国际公开第2020/071361号公报记载的全部公开内容作为本申请的参照而被援用。

[0163] ＜溶剂＞

[0164] 本申请的抗蚀剂下层膜形成用组合物所使用的溶剂只要是能够将上述反应生成物等在常温下为固体的成分等含有成分均匀地溶解的溶剂，就没有特别限定，但一般优选为半导体光刻工序用药液所使用的有机溶剂。具体而言，可举出乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、丙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环戊酮、环己酮、环庚酮、4-甲基-2-戊醇、2-羟基异丁酸甲酯、2-羟基异丁酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、乙酸2-羟基乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、2-庚酮、甲氧基环戊烷、茴香醚、γ-丁内酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、和N,N-二甲基乙酰胺。这些溶剂可以单独使用或组合使用2种以上。

[0165] 这些溶剂中优选为丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、和环己酮。特别优选为丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯。

[0166] ＜产酸剂＞

[0167] 作为在本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物中作为任选成分而被包含的产酸剂，

热产酸剂、光产酸剂都可以使用，但优选使用热产酸剂。作为热产酸剂，可举出例如，对甲苯磺酸、三氟甲磺酸、吡啶鎓-对甲苯磺酸盐(吡啶鎓-对甲苯磺酸)、吡啶鎓苯酚磺酸、吡啶鎓-对羟基苯磺酸(对苯酚磺酸吡啶鎓盐)、吡啶鎓-三氟甲磺酸、水杨酸、樟脑磺酸、5-磺基水杨酸、4-氯苯磺酸、4-羟基苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸、柠檬酸、苯甲酸、羟基苯甲酸等磺酸化合物和羧酸化合物。

[0168] 作为上述光产酸剂，可举出鎓盐化合物、磺酰亚胺化合物、和二磺酰基重氮甲烷化合物等。

[0169] 作为鎓盐化合物，可举出二苯基碘鎓六氟磷酸盐、二苯基碘鎓三氟甲烷磺酸盐、二苯基碘鎓九氟正丁烷磺酸盐、二苯基碘鎓全氟正辛烷磺酸盐、二苯基碘鎓樟脑磺酸盐、双(4-叔丁基苯基)碘鎓樟脑磺酸盐和双(4-叔丁基苯基)碘鎓三氟甲烷磺酸盐等碘鎓盐化合物、和三苯基锍六氟锑酸盐、三苯基锍九氟正丁烷磺酸盐、三苯基锍樟脑磺酸盐和三苯基锍三氟甲烷磺酸盐等锍盐化合物等。

[0170] 作为磺酰亚胺化合物，可举出例如N-(三氟甲磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(九氟正丁烷磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(樟脑磺酰氧基)琥珀酰亚胺和N-(三氟甲磺酰氧基)萘二甲酰亚胺等。

[0171] 作为二磺酰基重氮甲烷化合物，可举出例如，双(三氟甲基磺酰基)重氮甲烷、双(环己基磺酰基)重氮甲烷、双(苯基磺酰基)重氮甲烷、双(对甲苯磺酰基)重氮甲烷、双(2,4-二甲基苯磺酰基)重氮甲烷、和甲基磺酰基-对甲苯磺酰基重氮甲烷等。

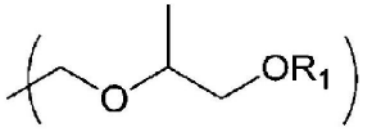
[0172] 上述产酸剂可以仅使用一种，或可以组合使用二种以上。

[0173] 在使用上述产酸剂的情况下，该产酸剂的含有比例相对于下述交联剂，例如为0.1质量%～50质量%，优选为1质量%～30质量%。

[0174] ＜交联剂＞

[0175] 作为在本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物中作为任选成分而被包含的交联剂，可举出例如，六甲氧基甲基三聚氰胺、四甲氧基甲基苯胍胺、1,3,4,6-四(甲氧基甲基)甘脲(四甲氧基甲基甘脲)(POWDERLINK〔注册商标〕1174)、1,3,4,6-四(丁氧基甲基)甘脲、1,3,4,6-四(羟基甲基)甘脲、1,3-双(羟基甲基)脲、1,1,3,3-四(丁氧基甲基)脲和1,1,3,3-四(甲氧基甲基)脲。

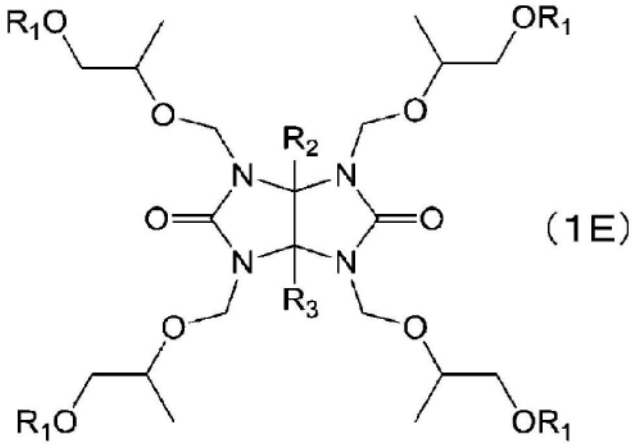
[0176] 此外，本申请的交联剂可以为国际公开第2017/187969号公报所记载的、1分子中具有2～6个与氮原子结合的下述式(1d)所示的取代基的含氮化合物。

[0177] 

(1d)

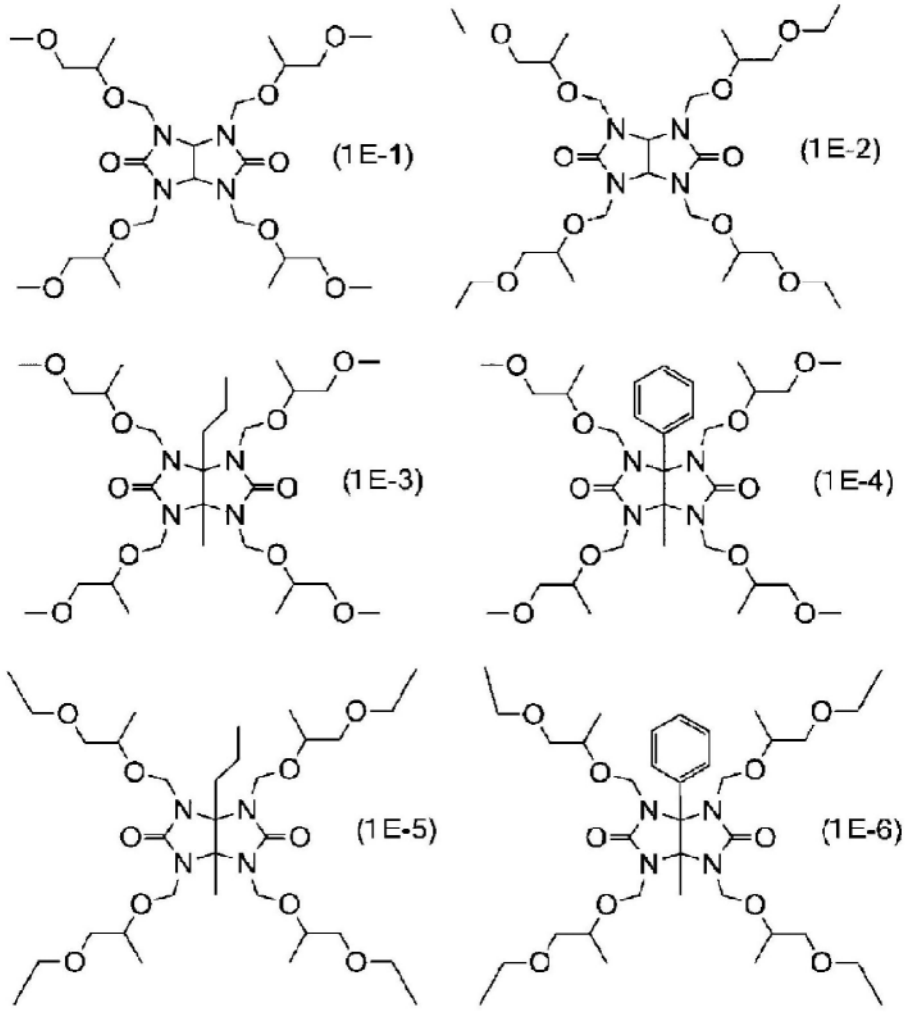
[0178] (在式(1d)中，R_1表示甲基或乙基。)

[0179] 1分子中具有2～6个上述式(1d)所示的取代基的含氮化合物可以为下述式(1E)所示的甘脲衍生物。

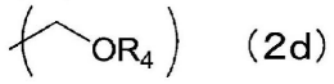
[0180] 

[0181] (在式(1E)中,4个R_1各自独立地表示甲基或乙基,R_2和R_3各自独立地表示氢原子、碳原子数1～4的烷基、或苯基。)

[0182] 作为上述式(1E)所示的甘脲衍生物,可举出例如,下述式(1E-1)～式(1E-6)所示的化合物。

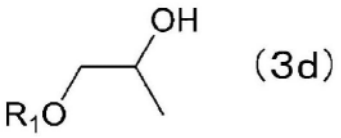
[0183] 

[0184] 1分子中具有2～6个上述式(1d)所示的取代基的含氮化合物通过使1分子中具有2～6个与氮原子结合的下述式(2d)所示的取代基的含氮化合物与下述式(3d)所示的至少1种化合物反应来获得。



(2d)

[0185]



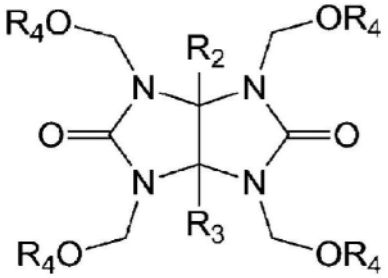
(3d)

[0186] (在式(2d)和式(3d)中，R_1表示甲基或乙基，R_4表示碳原子数1～4的烷基。)

[0187] 上述式(1E)所示的甘脲衍生物通过使下述式(2E)所示的甘脲衍生物与上述式(3d)所示的至少1种化合物反应来获得。

[0188] 1分子中具有2～6个上述式(2d)所示的取代基的含氮化合物例如为下述式(2E)所示的甘脲衍生物。

[0189]

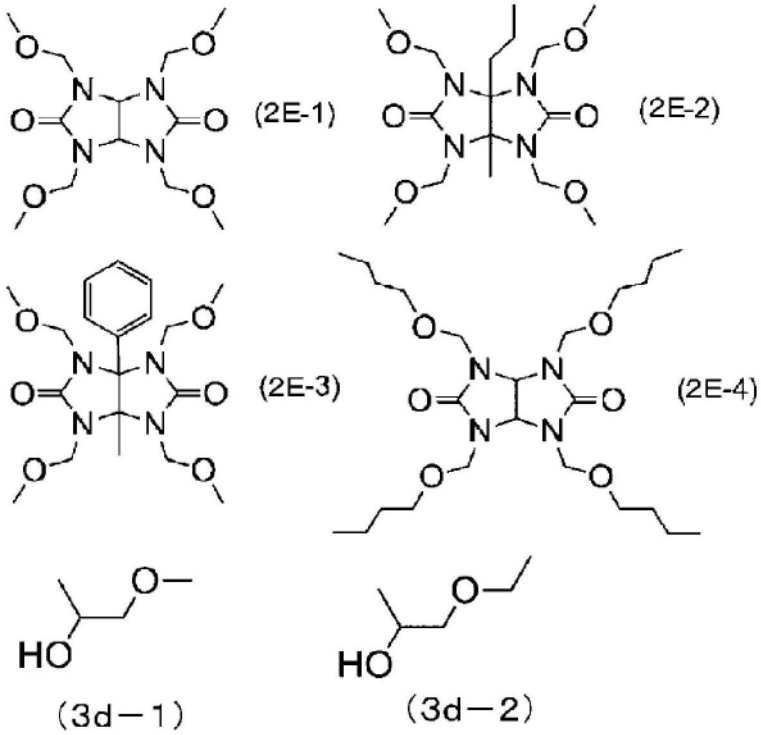


(2E)

[0190] (在式(2E)中，R_2和R_3各自独立地表示氢原子、碳原子数1～4的烷基、或苯基，R_4各自独立地表示碳原子数1～4的烷基。)

[0191] 作为上述式(2E)所示的甘脲衍生物，可举出例如，下述式(2E-1)～式(2E-4)所示的化合物。进一步作为上述式(3d)所示的化合物，可举出例如下述式(3d-1)和式(3d-2)所示的化合物。

[0192]



(2E-1) (2E-2) (2E-3) (2E-4)

(3d－1) (3d－2)

[0193] 关于上述1分子中具有2～6个与氮原子结合的下述式(1d)所示的取代基的含氮化

合物涉及的内容,WO2017/187969号公报的全部公开内容被援用到本申请中。

[0194] 在使用上述交联剂的情况下,该交联剂的含有比例相对于上述反应生成物,例如为1质量%～50质量%,优选为5质量%～30质量%。

[0195] ＜其它成分＞

[0196] 在本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物中,为了不产生针孔、条痕等,进一步提高对不平表面的涂布性,可以进一步添加表面活性剂。作为表面活性剂,可以举出例如聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯鲸蜡基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯辛基苯酚醚、聚氧乙烯壬基苯酚醚等聚氧乙烯烷基芳基醚类、聚氧乙烯/聚氧丙烯嵌段共聚物类、失水山梨糖醇单月桂酸酯、失水山梨糖醇单棕榈酸酯、失水山梨糖醇单硬脂酸酯、失水山梨糖醇单油酸酯、失水山梨糖醇三油酸酯、失水山梨糖醇三硬脂酸酯等失水山梨糖醇脂肪酸酯类、聚氧乙烯失水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇三油酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇三硬脂酸酯等聚氧乙烯失水山梨糖醇脂肪酸酯类等非离子系表面活性剂、エフトップEF301、EF303、EF352((株)トーケムプロダクツ制,商品名)、メガファックF171、F173、R-30(大日本インキ(株)制,商品名)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)制,商品名)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)制,商品名)等氟系表面活性剂、有机硅氧烷聚合物KP341(信越化学工业(株)制)等。这些表面活性剂的混配量相对于本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物的全部固体成分通常为2.0质量%以下,优选为1.0质量%以下。这些表面活性剂可以单独添加,此外也可以以2种以上的组合添加。

[0197] 本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物包含的固体成分,即除上述溶剂以外的成分例如为0.01质量%～10质量%。

[0198] ＜抗蚀剂下层膜＞

[0199] 本发明涉及的抗蚀剂下层膜可以通过将上述抗蚀剂下层膜形成用组合物涂布在半导体基板上,进行烧成来制造。

[0200] 作为涂布本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物的半导体基板,可举出例如,硅晶片、锗晶片、和砷化镓、磷化铟、氮化镓、氮化铟、氮化铝等化合物半导体晶片。

[0201] 在使用表面形成了无机膜的半导体基板的情况下,该无机膜例如通过ALD(原子层沉积)法、CVD(化学气相沉积)法、反应性溅射法、离子镀法、真空蒸镀法、旋转涂布法(旋涂玻璃:SOG)而形成。作为上述无机膜,可举出例如,多晶硅膜、氧化硅膜、氮化硅膜、BPSG(硼磷硅玻璃,Boro-Phospho Silicate Glass)膜、氮化钛膜、氮化氧化钛膜、钨膜、氮化镓膜、和砷化镓膜。

[0202] 在这样的半导体基板上,通过旋涂器、涂布机等适当的涂布方法涂布本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物。然后,通过使用电热板等加热手段进行烘烤从而形成抗蚀剂下层膜。作为烘烤条件,从烘烤温度100℃～400℃、烘烤时间0.3分钟～60分钟中适当选择。优选为烘烤温度120℃～350℃,烘烤时间0.5分钟～30分钟,更优选为烘烤温度150℃～300℃,烘烤时间0.8分钟～10分钟。

[0203] 作为所形成的抗蚀剂下层膜的膜厚,例如为0.001μm(1nm)～10μm、0.002μm(2nm)～1μm、0.005μm(5nm)～0.5μm(500nm)、0.001μm(1nm)～0.05μm(50nm)、0.002μm(2nm)～

0.05μm(50nm)、0.003μm(1nm)～0.05μm(50nm)、0.004μm(4nm)～0.05μm(50nm)、0.005μm(5nm)～0.05μm(50nm)、0.003μm(3nm)～0.03μm(30nm)、0.003μm(3nm)～0.02μm(20nm)、0.005μm(5nm)～0.02μm(20nm)。在烘烤时的温度低于上述范围的情况下,交联变得不充分。另一方面,在烘烤时的温度高于上述范围的情况下,有时抗蚀剂下层膜通过热而分解。

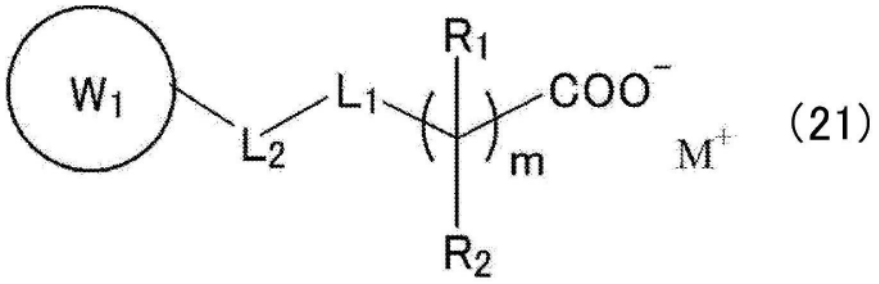
[0204] ＜进行了图案形成的基板的制造方法、半导体装置的制造方法＞

[0205] 进行了图案形成的基板的制造方法经过以下工序。通常,在抗蚀剂下层膜上形成光致抗蚀剂层而制造。作为在抗蚀剂下层膜上通过本身公知的方法进行涂布、烧成而形成的光致抗蚀剂,只要是对曝光所使用的光感光的物质,就没有特别限定。负型光致抗蚀剂和正型光致抗蚀剂都可以使用。有由酚醛清漆树脂和1,2-萘醌重氮基磺酸酯构成的正型光致抗蚀剂、由具有通过酸进行分解而使碱溶解速度上升的基团的粘合剂和光产酸剂构成的化学放大型光致抗蚀剂、由通过酸进行分解而使光致抗蚀剂的碱溶解速度上升的低分子化合物和碱溶性粘合剂和光产酸剂构成的化学放大型光致抗蚀剂、和由具有通过酸进行分解而使碱溶解速度上升的基团的粘合剂和通过酸进行分解而使光致抗蚀剂的碱溶解速度上升的低分子化合物和光产酸剂构成的化学放大型光致抗蚀剂、含有金属元素的抗蚀剂等。可举出例如,JSR(株)制商品名V146G、シプレー社制商品名APEX-E、住友化学(株)制商品名PAR710、和信越化学工业(株)制商品名AR2772、SEPR430等。此外,可以举出例如,Proc.SPIE、Vol.3999、330-334(2000),Proc.SPIE、Vol.3999、357-364(2000),Proc.SPIE、Vol.3999、365-374(2000)所记载那样的、含氟原子聚合物系光致抗蚀剂。

[0206] 此外,可以使用WO2019/188595、WO2019/187881、WO2019/187803、WO2019/167737、WO2019/167725、WO2019/187445、WO2019/167419、WO2019/123842、WO2019/054282、WO2019/058945、WO2019/058890、WO2019/039290、WO2019/044259、WO2019/044231、WO2019/026549、WO2018/193954、WO2019/172054、WO2019/021975、WO2018/230334、WO2018/194123、日本特开2018-180525、WO2018/190088、日本特开2018-070596、日本特开2018-028090、日本特开2016-153409、日本特开2016-130240、日本特开2016-108325、日本特开2016-047920、日本特开2016-035570、日本特开2016-035567、日本特开2016-035565、日本特开2019-101417、日本特开2019-117373、日本特开2019-052294、日本特开2019-008280、日本特开2019-008279、日本特开2019-003176、日本特开2019-003175、日本特开2018-197853、日本特开2019-191298、日本特开2019-061217、日本特开2018-045152、日本特开2018-022039、日本特开2016-090441、日本特开2015-10878、日本特开2012-168279、日本特开2012-022261、日本特开2012-022258、日本特开2011-043749、日本特开2010-181857、日本特开2010-128369、WO2018/031896、日本特开2019-113855、WO2017/156388、WO2017/066319、日本特开2018-41099、WO2016/065120、WO2015/026482、日本特开2016-29498、日本特开2011-253185等所记载的抗蚀剂组合物、放射线敏感性树脂组合物、基于有机金属溶液的高分辨率图案形成用组合物等所谓的抗蚀剂组合物、含有金属的抗蚀剂组合物,但不限定于这些。

[0207] 作为抗蚀剂组合物,可举出例如,以下组合物。

[0208] 活性光线敏感性或放射线敏感性树脂组合物,其包含树脂A和通式(21)所示的化合物,上述树脂A具有:具有用通过酸的作用而脱离的保护基保护了极性基的酸分解性基的重复单元。

[0209] 

[0210] 在通式(21)中,m表示1～6的整数。

[0211] R_1和R_2各自独立地表示氟原子或全氟烷基。

[0212] L_1表示-O-、-S-、-COO-、$-SO_2-$、或、$-SO_3-$。

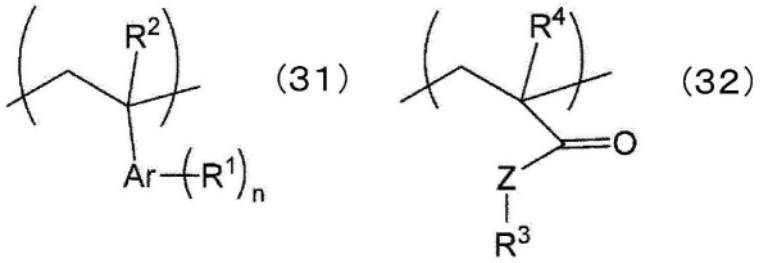
[0213] L_2表示可以具有取代基的亚烷基或单键。

[0214] W_1表示可以具有取代基的环状有机基。

[0215] M^+表示阳离子。

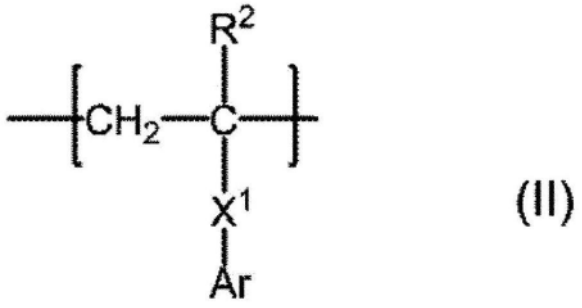
[0216] 超紫外线或电子射线光刻用含有金属的膜形成用组合物,其含有具有金属-氧共价键的化合物、和溶剂,构成上述化合物的金属元素属于周期表第ⅢB族～第ⅤA族(日本元素周期表的第3族～第15族)的第3周期～第7周期。

[0217] 放射线敏感性树脂组合物,其含有:聚合物,上述聚合物具有下述式(31)所示的第1结构单元和由下述式(32)表示且包含酸解离性基的第2结构单元;以及产酸剂。

[0218] 

[0219] (在式(31)中,Ar为从碳原子数6～20的芳烃除去(n+1)个氢原子后的基团。R^1为羟基、巯基或碳原子数1～20的1价有机基。n为0～11的整数。在n为2以上的情况下,多个R^1相同或不同。R^2为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。在式(32)中,R^3为包含上述酸解离性基的碳原子数1～20的1价基团。Z为单键、氧原子或硫原子。R^4为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。)

[0220] 抗蚀剂组合物,其含有树脂(A1)和产酸剂,上述树脂(A1)包含具有环状碳酸酯结构的结构单元、式(II)所示的结构单元和具有酸不稳定基的结构单元。

[0221] 

[0222] [在式(II)中,

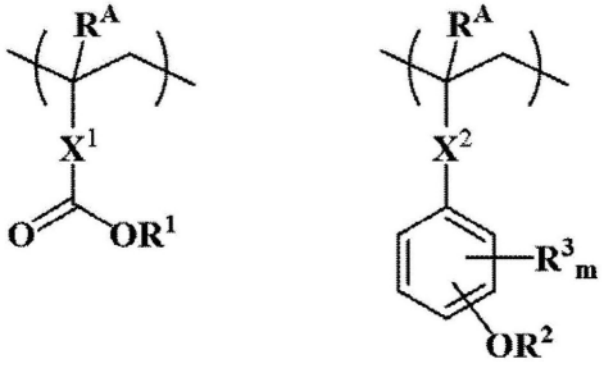
[0223] R^2表示可以具有卤原子的碳原子数1～6的烷基、氢原子或卤原子,X^1表示单键、-

CO-O-＊或-CO-NR^4-＊，＊表示与-Ar的结合键，R^{4}表示氢原子或碳原子数1～4的烷基，Ar表示可以具有选自羟基和羧基中的1种以上基团的碳原子数6～20的芳香族烃基。]

[0224] 作为抗蚀剂膜，可举出例如以下抗蚀剂膜。

[0225] 抗蚀剂膜，其包含基础树脂，上述基础树脂包含：下述式(a1)所示的重复单元和/或下述式(a2)所示的重复单元、和通过曝光而产生与聚合物主链结合的酸的重复单元。

[0226]



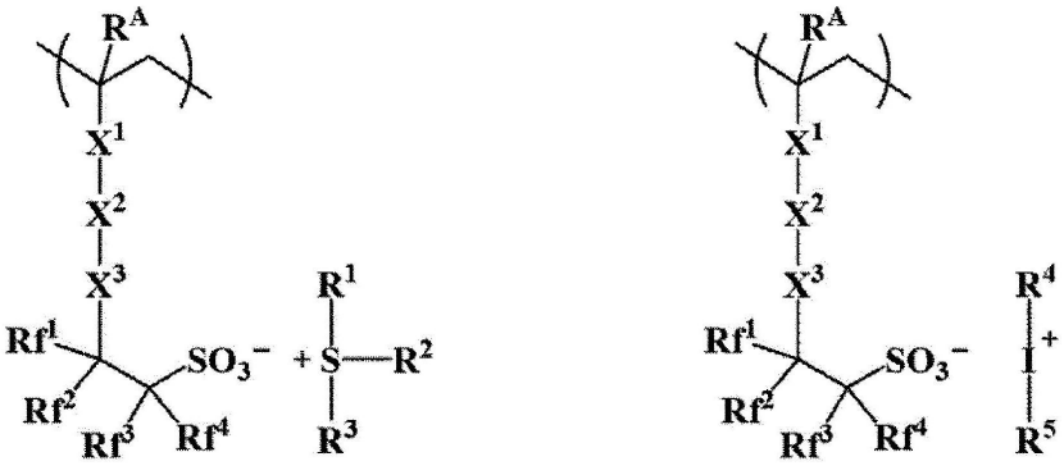
(a1) (a2)

[0227] (在式(a1)和式(a2)中，R^{A}各自独立地为氢原子或甲基。R^{1}和R^{2}各自独立地为碳原子数4～6的叔烷基。R^{3}各自独立地为氟原子或甲基。m为0～4的整数。X^{1}为单键、亚苯基或亚萘基、或包含选自酯键、内酯环、亚苯基和亚萘基中的至少1种的碳原子数1～12的连接基。X^{2}为单键、酯键或酰胺键。)

[0228] 作为抗蚀剂材料，可举出例如以下抗蚀剂材料。

[0229] 抗蚀剂材料，其包含具有下述式(b1)或式(b2)所示的重复单元的聚合物。

[0230]

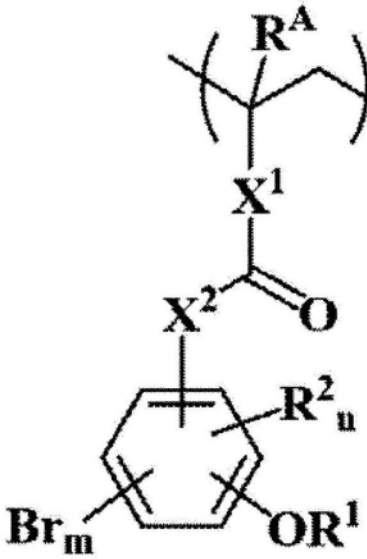


(b1) (b2)

[0231] (在式(b1)和式(b2)中，R^{A}为氢原子或甲基。X^{1}为单键或酯基。X^{2}为直链状、支链状或环状的碳原子数1～12的亚烷基或碳原子数6～10的亚芳基，构成该亚烷基的亚甲基的一部分可以被醚基、酯基或含有内酯环的基团取代，此外，X^{2}所包含的至少1个氢原子被溴原子取代。X^{3}为单键、醚基、酯基、或碳原子数1～12的直链状、支链状或环状的亚烷基，构成该亚烷基的亚甲基的一部分可以被醚基或酯基取代。Rf^1～Rf^{4}各自独立地为氢原子、氟原子或三氟甲基，但至少1个为氟原子或三氟甲基。此外，Rf^{1}和Rf^{2}可以合起来而形成羰基。R^1～R^5

各自独立地为直链状、支链状或环状的碳原子数1～12的烷基、直链状、支链状或环状的碳原子数2～12的烯基、碳原子数2～12的炔基、碳原子数6～20的芳基、碳原子数7～12的芳烷基、或碳原子数7～12的芳基氧基烷基，这些基团的氢原子的一部分或全部可以被羟基、羧基、卤原子、氧代基(oxo group)、氰基、酰胺基、硝基、磺内酯基、砜基或含有锍盐的基团取代，构成这些基团的亚甲基的一部分可以被醚基、酯基、羰基、碳酸酯基或磺酸酯基取代。此外，R^1与R^2可以结合而与它们所结合的硫原子一起形成环。)

[0232] 抗蚀剂材料，其包含基础树脂，上述基础树脂包含：包含下述式(a)所示的重复单元的聚合物。

[0233] 

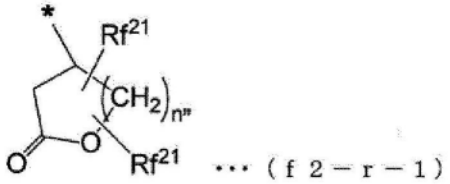
(a)

[0234] (在式(a)中，R^A为氢原子或甲基。R^1为氢原子或酸不稳定基。R^2为直链状、支链状或环状的碳原子数1～6的烷基、或除溴以外的卤原子。X^1为单键或亚苯基、或可以包含酯基或内酯环的直链状、支链状或环状的碳原子数1～12的亚烷基。X^2为-O-、-O-CH_2-或-NH-。m为1～4的整数。n为0～3的整数。)

[0235] 一种抗蚀剂组合物，其特征在于，是通过曝光而产生酸，通过酸的作用而在显影液中的溶解性发生变化的抗蚀剂组合物，

[0236] 其含有通过酸的作用而在显影液中的溶解性发生变化的基材成分(A)和对碱性显影液显示分解性的氟添加剂成分(F)，

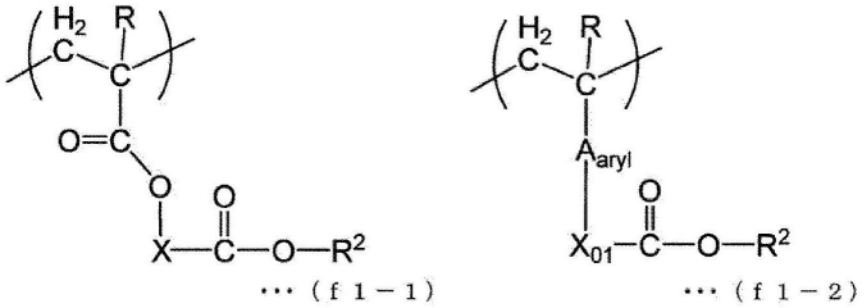
[0237] 上述氟添加剂成分(F)含有具有构成单元(f1)、和构成单元(f2)的氟树脂成分(F1)，上述构成单元(f1)包含碱解离性基，上述构成单元(f2)包含下述通式(f2-r-1)所示的基团。

[0238] 

… (f2－r－1)

[0239] [式中，Rf^{21}各自独立地为氢原子、烷基、烷氧基、羟基、羟基烷基或氰基。n”为0～2的整数。＊为结合键。]

[0240] 上述构成单元(f1)包含下述通式(f1-1)所示的构成单元、或下述通式(f1-2)所示的构成单元。

[0241] 

[0242] [式中,R各自独立地为氢原子、碳原子数1～5的烷基或碳原子数1～5的卤代烷基。X为不具有酸解离性部位的2价连接基。A_{aryl}为可以具有取代基的2价芳香族环式基。X_{01}为单键或2价连接基。R^2各自独立地为具有氟原子的有机基。]

[0243] 作为涂料、涂料溶液、和涂料组合物,可举出例如以下物质。

[0244] 涂料,其包含通过金属碳键和/或金属羧酸盐键而具有有机配位体的金属氧-羟基网络。

[0245] 无机氧/羟基基础(Inorganic oxo/hydroxo base)的组合物。

[0246] 涂料溶液,其包含:有机溶剂;第一有机金属组合物,其由式$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$(其中,0＜z≤2且0＜(z+x)≤4)、式$R'_nSnX_{4-n}$(其中,n＝1或2)、或它们的混合物表示,其中,R和R'独立地为具有1～31个碳原子的烃基,且X为具有对Sn的水解性键合的配位体或它们的组合;以及水解性的金属化合物,其通过式MX'_v(其中,M为选自元素周期表的第ⅡA～ⅥA族(日本元素周期表的第2～16族)中的金属,v＝2～6的数,且X'为具有水解性的M-X键的配位体或它们的组合)而表示。

[0247] 涂料溶液,是包含有机溶剂、和式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$(式中,0＜x＜3)所示的第1有机金属化合物的涂料溶液,在上述溶液中包含约0.0025M～约1.5M的锡,R为具有3～31个碳原子的烷基或环烷基,上述烷基或环烷基在仲碳原子或叔碳原子上结合了锡。

[0248] 无机图案形成前体水溶液,其包含水、金属亚氧化物阳离子、多原子无机阴离子、以及包含过氧化物基的放射线敏感配体的混合物。

[0249] 曝光通过用于形成规定的图案的掩模(中间掩模)而进行,使用例如,i射线、KrF准分子激光、ArF准分子激光、EUV(超紫外线)或EB(电子射线),但本申请的抗蚀剂下层膜形成用组合物优选被应用于EB(电子射线)或EUV(超紫外线)曝光用,优选被应用于EUV(超紫外线)曝光用。显影使用碱性显影液,从显影温度5℃～50℃、显影时间10秒～300秒适当选择。作为碱性显影液,可以使用例如,氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨水等无机碱类、乙基胺、正丙基胺等伯胺类、二乙基胺、二正丁基胺等仲胺类、三乙胺、甲基二乙基胺等叔胺类、二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺类、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、胆碱等季铵盐、吡咯、哌啶等环状胺类等碱类的水溶液。进一步,也可以在上述碱类的水溶液中添加适当量的异丙醇等醇类、非离子系等的表面活性剂而使用。它们之中优选的显影液为季铵盐,进一步优选为四甲基氢氧化铵和胆碱。进一步,也可以在这些显影液中加入表面活性剂等。也可以使用代替碱性显影液而用乙酸丁酯等有机溶剂进行显影,将光致抗蚀剂的碱溶解速度未提高的部分显影的方法。经过上述工序,可以制造上述抗蚀剂被图案形成了的基板。

[0250] 接着,以所形成的抗蚀剂图案作为掩模,对上述抗蚀剂下层膜进行干蚀刻。此时,

在所使用的半导体基板的表面形成有上述无机膜的情况下，使该无机膜的表面露出，在所使用的半导体基板的表面未形成上述无机膜的情况下，使该半导体基板的表面露出。然后经过将基板通过本身公知的方法(干蚀刻法等)对基板进行加工的工序，可以制造半导体装置。

[0251] 实施例

[0252] 接下来举出实施例具体地说明本发明的内容，但本发明不限定于它们。

[0253] 本说明书的下述合成例1、比较合成例1所示的聚合物的重均分子量为由凝胶渗透色谱(以下，简称为GPC)得到的测定结果。测定使用東ソー(株)制GPC装置，测定条件等如下所述。

[0254] GPC柱：Shodex KF803L、Shodex KF802、Shodex KF801〔注册商标〕(昭和电工(株))

[0255] 柱温度：40℃

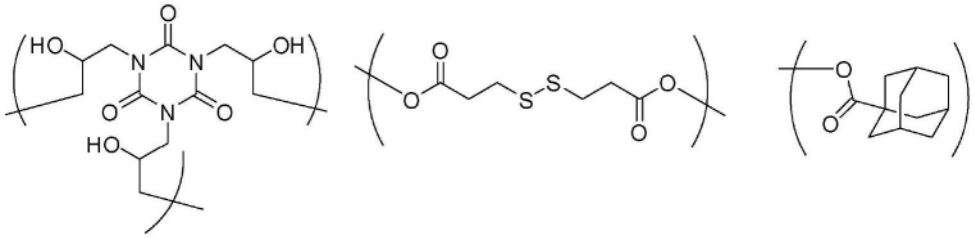
[0256] 溶剂：四氢呋喃(THF)

[0257] 流量：1.0ml/分钟

[0258] 标准试样：聚苯乙烯(東ソー(株)制)

[0259] ＜合成例1＞

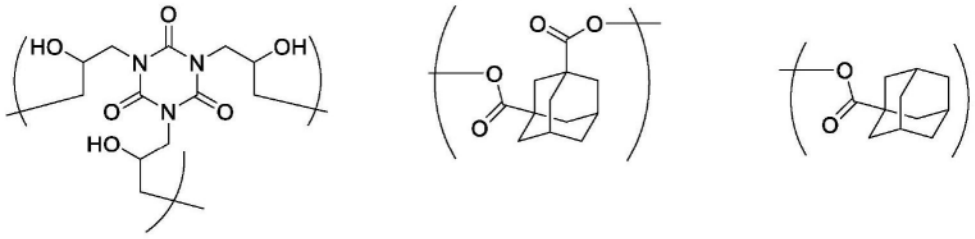
[0260] 将异氰脲酸三缩水甘油酯(日产化学(株)制)8.00g、3,3'-二硫代二丙酸(堺化学工业(株)制、商品名：DTDPA)4.75g、金刚烷甲酸(东京化成工业(株)制)6.69g、四丁基溴化鏻(ACROSS社制)0.31g加入到丙二醇单甲基醚79.00g中使其溶解。将反应容器进行氮气置换后，在80℃下使其反应24小时，获得了聚合物溶液。该聚合物溶液即使冷却到室温也不发生白浊等，在丙二醇单甲基醚中的溶解性良好。进行了GPC分析，结果所得的溶液中的聚合物以标准聚苯乙烯换算而重均分子量为6,000。在本合成例中获得的聚合物具有下述式(1a)、(2a)、(3a)所示的结构单元。

[0261] 

(1a) (2a) (3a)

[0262] ＜合成例2＞

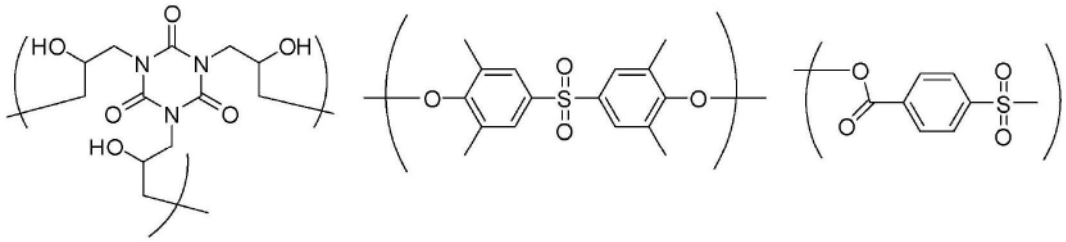
[0263] 将异氰脲酸三缩水甘油酯(日产化学(株)制)8.00g、1,3-金刚烷二甲酸(东京化成工业(株)制)4.73g、金刚烷甲酸(东京化成工业(株)制)6.69g、四丁基溴化鏻(ACROSS社制)0.31g加入到丙二醇单甲基醚46.08g中使其溶解了。将反应容器进行氮气置换后，在105℃下使其反应24小时，获得了聚合物溶液。该聚合物溶液即使冷却到室温也不发生白浊等，在丙二醇单甲基醚中的溶解性良好。进行了GPC分析，结果所得的溶液中的聚合物以标准聚苯乙烯换算而重均分子量为8,000。在本合成例中获得的聚合物具有下述式(1a)、(4a)、(3a)所示的结构单元。

[0264] 

(1a) (4a) (3a)

[0265] ＜合成例3＞

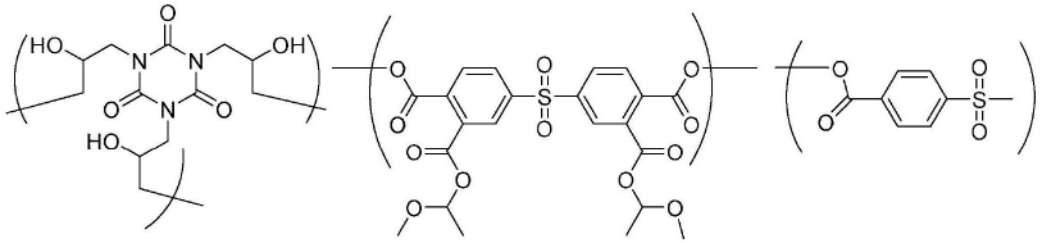
[0266] 将异氰脲酸三缩水甘油酯(日产化学(株)制)3.00g、2,2’,6,6’-四甲基双酚S(东京化成工业(株)制)2.44g、4-(甲基磺酰)苯甲酸(东京化成工业(株)制)2.78g、四丁基溴化鏻(ACROSS社制)0.12g加入到丙二醇单甲基醚75.03g中使其溶解了。将反应容器进行氮气置换后,在105℃下使其反应24小时,获得了聚合物溶液。该聚合物溶液即使冷却到室温也不发生白浊等,在丙二醇单甲基醚中的溶解性良好。进行了GPC分析,结果所得的溶液中的聚合物以标准聚苯乙烯换算而重均分子量为3,000。在本合成例中获得的聚合物具有下述式(1a)、(6a)、(7a)所示的结构单元。

[0267] 

(1a) (6a) (7a)

[0268] ＜合成例4＞

[0269] 将异氰脲酸三缩水甘油酯(日产化学(株)制)4.00g、3,3’,4,4’-二苯基砜四甲酸二酐(东京化成工业(株)制)4.72g、4-(甲基磺酰)苯甲酸(东京化成工业(株)制)2.63g、四丁基溴化鏻(ACROSS社制)0.16g加入到丙二醇单甲基醚75.03g中使其溶解了。将反应容器进行氮气置换后,在120℃下使其反应24小时,获得了聚合物溶液。该聚合物溶液即使冷却到室温也不发生白浊等,在丙二醇单甲基醚中的溶解性良好。进行了GPC分析,结果所得的溶液中的聚合物以标准聚苯乙烯换算而重均分子量为7,000。在本合成例中获得的聚合物具有下述式(1a)、(8a)、(7a)所示的结构单元。

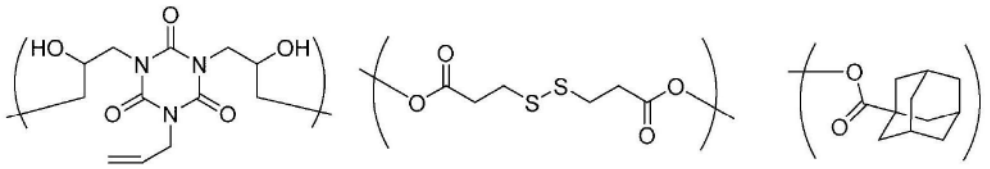
[0270] 

(1a) (8a) (7a)

[0271] ＜比较合成例1＞

[0272] 将单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸(四国化成工业(株)制)3.00g、3,3’-二硫代二丙酸(堺化学工业(株)制、商品名:DTDPA)1.91g、金刚烷甲酸(东京化成工业(株)制)0.57g、

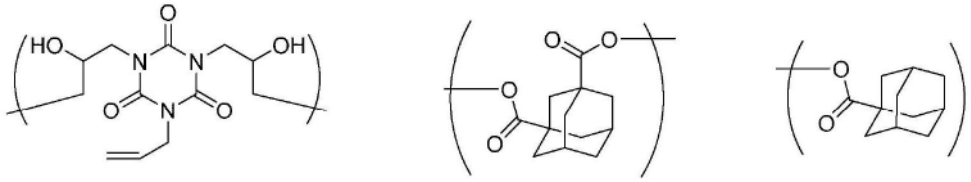
四丁基溴化鏻(ACROSS社制)0.14g加入到丙二醇单甲基醚6.87g中使其溶解了。将反应容器进行氮气置换后,在105℃下使其反应8小时,获得了聚合物溶液。该聚合物溶液即使冷却到室温也不发生白浊等,在丙二醇单甲基醚中的溶解性良好。进行了GPC分析,结果所得的溶液中的聚合物以标准聚苯乙烯换算而重均分子量为5,000。在本合成例中获得的聚合物具有下述式(1b)、(2a)、(3a)所示的结构单元。

[0273] 

(1b) (2a) (3a)

[0274] <比较合成例2>

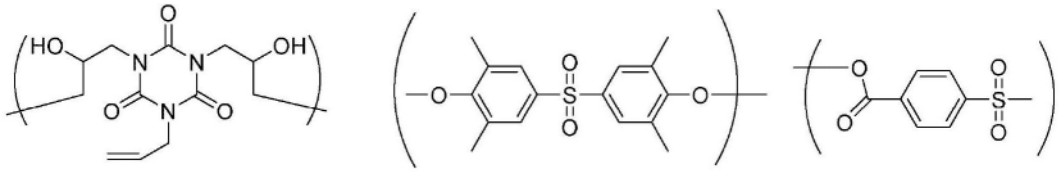
[0275] 将单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸(四国化成工业(株)制)3.00g、1,3-金刚烷二甲酸(东京化成工业(株)制)2.04g、金刚烷甲酸(东京化成工业(株)制)0.57g、四丁基溴化鏻(ACROSS社制)0.04g加入到丙二醇单甲基醚15.08g中使其溶解了。将反应容器进行氮气置换后,在105℃下使其反应24小时,获得了聚合物溶液。该聚合物溶液即使冷却到室温也不发生白浊等,在丙二醇单甲基醚中的溶解性良好。进行了GPC分析,结果所得的溶液中的聚合物以标准聚苯乙烯换算而重均分子量为8,300。在本合成例中获得的聚合物具有下述式(1b)、(4a)、(3a)所示的结构单元。

[0276] 

(1b) (4a) (3a)

[0277] <参考合成例3>

[0278] 将单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸(四国化成工业(株)制)5.00g、2,2',6,6'-四甲基双酚S(东京化成工业(株)制)4.64g、4-(甲基磺酰)苯甲酸(东京化成工业(株)制)1.07g、四丁基溴化鏻(ACROSS社制)0.06g加入到丙二醇单甲基醚25.03g中使其溶解了。将反应容器进行氮气置换后,在105℃下使其反应24小时,获得了聚合物溶液。该聚合物溶液即使冷却到室温也不发生白浊等,在丙二醇单甲基醚中的溶解性良好。进行了GPC分析,结果所得的溶液中的聚合物以标准聚苯乙烯换算而重均分子量为6,200。在本合成例中获得的聚合物具有下述式(1b)、(6a)、(7a)所示的结构单元。

[0279] 

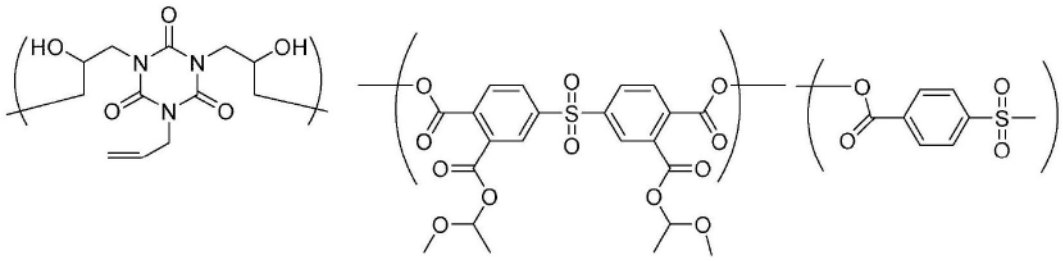
(1b) (6a) (7a)

[0280] <比较合成例4>

[0281] 将单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸(四国化成工业(株)制)3.00g、3,3',4,4'-二

苯基砜四甲酸二酐(东京化成工业(株)制)3.27g、4-(甲基磺酰)苯甲酸(东京化成工业(株)制)0.64g、四丁基溴化鏻(ACROSS社制)0.03g加入到丙二醇单甲基醚27.66g中使其溶解了。将反应容器进行氮气置换后,在105℃下使其反应24小时,获得了聚合物溶液。该聚合物溶液即使冷却到室温也不发生白浊等,在丙二醇单甲基醚中的溶解性良好。进行了GPC分析,结果所得的溶液中的聚合物以标准聚苯乙烯换算而重均分子量为8,300。在本合成例中获得的聚合物具有下述式(1b)、(8a)、(7a)所示的结构单元。

[0282]



(1b) (8a) (7a)

[0283] ＜实施例1＞

[0284] 在上述合成例1中获得的聚合物溶液0.43g(固体成分:16.4重量%)中,加入四甲氧基甲基甘脲(日本サイテックインダストリーズ(株)制)0.02g、吡啶鎓苯酚磺酸0.003g、丙二醇单甲基醚44.5g和丙二醇单甲基醚乙酸酯4.99g使其溶解了。然后使用孔径0.05μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,制成光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0285] ＜实施例2＞

[0286] 在上述合成例2中获得的聚合物溶液0.47g(固体成分:17.8重量%)中,加入四甲氧基甲基甘脲(日本サイテックインダストリーズ(株)制)0.02g、吡啶鎓苯酚磺酸0.003g、丙二醇单甲基醚44.6g和丙二醇单甲基醚乙酸酯4.99g使其溶解了。然后使用孔径0.05μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,制成光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0287] ＜实施例3＞

[0288] 在上述合成例3中获得的聚合物溶液0.47g(固体成分:18.3重量%)中,加入四甲氧基甲基甘脲(日本サイテックインダストリーズ(株)制)0.02g、吡啶鎓苯酚磺酸0.003g、丙二醇单甲基醚44.6g和丙二醇单甲基醚乙酸酯4.99g使其溶解了。然后使用孔径0.05μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,制成光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0289] ＜实施例4＞

[0290] 在上述合成例4中获得的聚合物溶液0.48g(固体成分:17.7重量%)中,加入四甲氧基甲基甘脲(日本サイテックインダストリーズ(株)制)0.02g、吡啶鎓苯酚磺酸0.003g、丙二醇单甲基醚44.4g和丙二醇单甲基醚乙酸酯4.99g使其溶解了。然后使用孔径0.05μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,制成光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0291] ＜比较例1＞

[0292] 在上述比较合成例1中获得的聚合物溶液0.47g(固体成分:18.0重量%)中,加入四甲氧基甲基甘脲(日本サイテックインダストリーズ(株)制)0.02g、吡啶鎓苯酚磺酸0.003g、丙二醇单甲基醚44.6g和丙二醇单甲基醚乙酸酯4.99g使其溶解了。然后使用孔径0.05μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,制成光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0293] ＜比较例2＞

[0294] 在上述比较合成例2中获得的聚合物溶液0.47g(固体成分:18.0重量%)中,加入四甲氧基甲基甘脲(日本サイテックインダストリーズ(株)制)0.02g、吡啶鎓苯酚磺酸0.003g、丙二醇单甲基醚44.6g和丙二醇单甲基醚乙酸酯4.99g使其溶解了。然后使用孔径0.05μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,制成光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0295] ＜参考例3＞

[0296] 在上述参考合成例3中获得的聚合物溶液0.43g(固体成分:18.1重量%)中,加入四甲氧基甲基甘脲(日本サイテックインダストリーズ(株)制)0.02g、吡啶鎓苯酚磺酸0.003g、丙二醇单甲基醚43.0g和丙二醇单甲基醚乙酸酯4.99g使其溶解了。然后使用孔径0.05μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,制成光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0297] ＜比较例4＞

[0298] 在上述比较合成例4中获得的聚合物溶液0.29g(固体成分:26.7重量%)中,加入四甲氧基甲基甘脲(日本サイテックインダストリーズ(株)制)0.02g、吡啶鎓苯酚磺酸0.003g、丙二醇单甲基醚44.0g和丙二醇单甲基醚乙酸酯4.99g使其溶解了。然后使用孔径0.05μm的聚乙烯制微型过滤器进行过滤,制成光刻用抗蚀剂下层膜形成用组合物。

[0299] 〔对光致抗蚀剂溶剂的溶出试验〕

[0300] 将实施例1、实施例2、实施例3、实施例4和比较例1、比较例2、参考例3、比较例4的抗蚀剂下层膜形成用组合物分别通过旋涂器涂布在作为半导体基板的硅晶片上。将该硅晶片配置在电热板上,在205℃下烘烤1分钟,形成了抗蚀剂下层膜(膜厚5nm)。将这些抗蚀剂下层膜浸渍于作为光致抗蚀剂所使用的溶剂的乳酸乙酯和丙二醇单甲基醚中,确认了不溶于这些溶剂。

[0301] 〔采用电子射线描绘装置的正型抗蚀剂图案的形成〕

[0302] 将实施例1、实施例2和比较例1、比较例2的抗蚀剂下层膜形成用组合物使用旋涂器分别涂布在硅晶片上。将该硅晶片在电热板上在205℃下烘烤60秒,获得了膜厚5nm的抗蚀剂下层膜。在该抗蚀剂下层膜上旋转涂布EUV用正型抗蚀剂溶液(含有甲基丙烯酸系聚合物),在130℃下加热60秒,形成了EUV抗蚀剂膜。对该抗蚀剂膜,使用电子射线描绘装置(ELS-G130),在规定的条件下进行了曝光。在曝光后,在100℃下进行60秒烘烤(PEB),在冷却板上冷却直到室温,用碱性显影液(2.38%TMAH)进行了显影后,形成了26nm柱图案/52nm间距的抗蚀剂图案。抗蚀剂图案的测长使用了扫描型电子显微镜((株)日立ハイテクノロジーズ制,CG4100)。在上述抗蚀剂图案的形成中,在形成了CD尺寸31nm的柱图案的情况下表示为“良好”,在观察到了柱图案倒塌或剥落的情况下表示为“不良”。此外,将对于形成CD尺寸31nm的柱图案而言的必要曝光量通过以比较例1作为基准的曝光量标准值进行了比较。

[0303] [表1]

[0304] (表1)

[0305]

	CD尺寸31nm柱图案	曝光量标准值
实施例1	良好	0.97
实施例2	良好	0.97

比较例1	不良	1.00
比较例2	不良	0.99

[0306] 在实施例1和实施例2中，与比较例1、比较例2相比，都确认了能够抑制柱图案的倒塌、剥落，具有良好的图案形成能力。此外，关于必要曝光量，也在实施例1和实施例2中，与比较例1、比较例2相比，都确认了能够以更少的曝光量进行图案形成。

[0307] 〔采用电子射线描绘装置的负型抗蚀剂图案的形成〕

[0308] 在膜上将实施例3、实施例4和比较例4的抗蚀剂下层膜形成用组合物，使用旋涂器分别涂布在硅晶片上。将该硅晶片在电热板上，在205℃下烘烤60秒，获得了膜厚5nm的抗蚀剂下层膜。在该抗蚀剂下层膜上，旋转涂布EUV用负型抗蚀剂溶液，在100℃下加热60秒，形成了EUV抗蚀剂膜。对该抗蚀剂膜，使用电子射线描绘装置(ELS-G130)，在规定的条件下进行了曝光。在曝光后，在100℃下进行60秒烘烤(PEB)，在冷却板上冷却直到室温，用乙酸丁酯进行了显影后，形成了23nm柱图案/46nm间距的抗蚀剂图案。抗蚀剂图案的测长使用了扫描型电子显微镜((株)日立ハイテクノロジーズ制，CG4100)。关于这样操作而获得的光致抗蚀剂图案，进行从图案上部的观察，进行了评价。在上述抗蚀剂图案的形成中，在形成了CD尺寸20nm的柱图案的情况下表示为“良好”，在观察到了柱图案倒塌或剥落的情况下表示为“不良”。此外，将对于形成CD尺寸31nm的柱图案而言的必要曝光量进行了比较。

[0309] [表2]

[0310] (表2)

[0311]

	CD尺寸20nm柱图案
实施例3	良好
实施例4	良好
比较例4	不良

[0312] 在实施例3、4中，与比较例4相比，确认了能够抑制柱图案的倒塌、剥落，具有良好的图案形成能力。

[0313] 由以上结果可知，在本发明的抗蚀剂下层膜形成用组合物中，与现有技术相比，显示良好的光刻性能。

[0314] 产业可利用性

[0315] 本发明涉及的抗蚀剂下层膜形成用组合物可以提供用于形成能够形成所希望的抗蚀剂图案的抗蚀剂下层膜的组合物、和使用了该抗蚀剂下层膜形成用组合物的带有抗蚀剂图案的基板的制造方法、半导体装置的制造方法。