



特徵化學式：



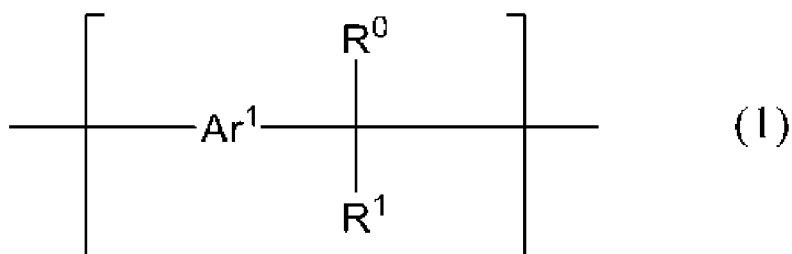
【發明摘要】

【中文發明名稱】抗蝕劑底層膜形成用組成物及半導體基板的製造方法

【中文】

本發明提供一種於供於利用極紫外線的曝光時能夠形成抗蝕劑圖案矩形性優異的抗蝕劑底層膜的抗蝕劑底層膜形成用組成物及使用其的半導體基板的製造方法。一種抗蝕劑底層膜形成用組成物，其為供於利用極紫外線的曝光的抗蝕劑膜的底層膜形成用組成物，包含：具有碘原子的化合物、以及溶媒，所述具有碘原子的化合物為具有下述式（1）所表示的重複單元的聚合物、具有碘原子的分子量為 750 以上且 3000 以下的含芳香環的化合物或該些的組合，所述具有碘原子的化合物於所述底層膜形成用組成物中的溶媒以外的成分中所佔的含有比例為 50 質量%以上。

[化 1]



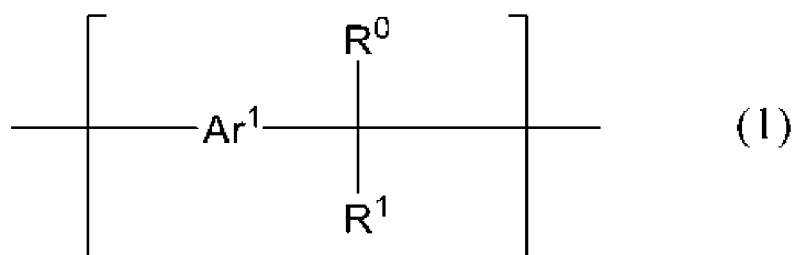
(式(1)中, Ar¹ 為具有環元數 5~40 的芳香環的二價基;
R⁰ 為氫原子或碳數 1~40 的一價有機基; R¹ 為碳數 1~40 的一價
有機基; Ar¹、R⁰ 及 R¹ 的至少一個具有碘原子)

【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】抗蝕劑底層膜形成用組成物及半導體基板的製造方法

【技術領域】

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

【先前技術】

【0002】 於半導體元件的製造時，例如使用多層抗蝕劑製程，所述多層抗蝕劑製程是對介隔有機底層膜、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的製程。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（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。對此種 EUV 曝光下的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 2021/157551 號）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]國際公開第 2021/157551 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 於藉由極紫外線的曝光、顯影而形成的抗蝕劑圖案的線寬的微細化進展的過程中，要求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抗蝕劑圖案矩形性。

【0006】 本發明是基於以上般的情況而成，其目的在於提供一種於供於利用極紫外線的曝光時能夠形成抗蝕劑圖案矩形性優異的抗蝕劑底層膜的抗蝕劑底層膜形成用組成物及使用其的半導體基板的製造方法。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明於一實施形態中是有關於一種抗蝕劑底層膜形成用組成物，其為

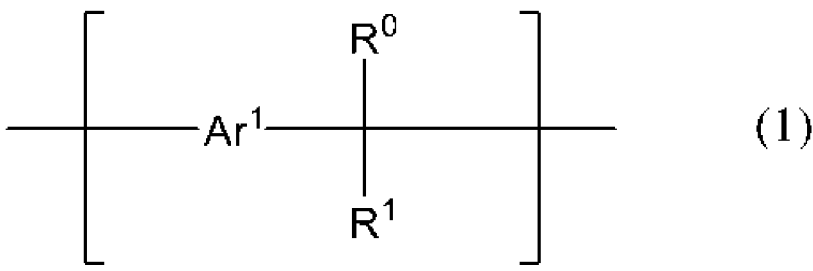
供於利用極紫外線的曝光的抗蝕劑膜的底層膜形成用組成物，包含：

具有碘原子的化合物（以下，亦稱為「[A]化合物」）、以及溶媒（以下，亦稱為「[B]溶媒」），

所述具有碘原子的化合物為具有下述式（1）所表示的重複單元的聚合物（以下，亦稱為「[A1]聚合物」）、具有碘原子的分子量為 750 以上且 3000 以下的含芳香環的化合物（以下，亦稱為「[A2]含芳香環的化合物」）或該些的組合，

所述具有碘原子的化合物於所述底層膜形成用組成物中的溶媒以外的成分中所佔的含有比例為 50 質量%以上。

[化 1]



（式（1）中，Ar¹ 為具有環元數 5～40 的芳香環的二價基；R⁰ 為氫原子或碳數 1～40 的一價有機基；R¹ 為碳數 1～40 的一價有機基；Ar¹、R⁰ 及 R¹ 的至少一個具有碘原子）

【0008】 本發明於另一實施形態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；

利用極紫外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

至少對所述曝光後的抗蝕劑膜進行顯影的步驟，

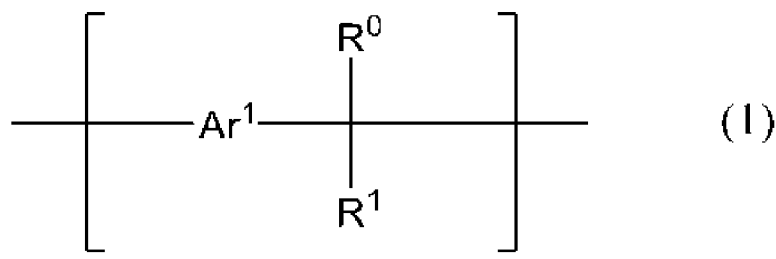
所述抗蝕劑底層膜形成用組成物包含：

具有碘原子的化合物、以及
溶媒，

所述具有碘原子的化合物為具有下述式（1）所表示的重複單元的聚合物、具有碘原子的分子量為 750 以上且 3000 以下的含芳香環的化合物或該些的組合，

所述具有碘原子的化合物於所述底層膜形成用組成物中的溶媒以外的成分中所佔的含有比例為 50 質量%以上。

[化 2]



（式（1）中，Ar¹為具有環元數 5～40 的芳香環的二價基；
R⁰為氫原子或碳數 1～40 的一價有機基；R¹為碳數 1～40 的一價有機基；Ar¹、R⁰及 R¹的至少一個具有碘原子）

[發明的效果]

【0009】 藉由該抗蝕劑底層膜形成用組成物，可形成抗蝕劑圖案矩形性優異的抗蝕劑底層膜。藉由該半導體基板的製造方法，由於使用能夠形成抗蝕劑圖案矩形性優異的抗蝕劑底層膜的抗蝕劑底層膜形成用組成物，因此可有效率地製造半導體基板。因此，該些

可較佳地用於料想今後將進一步進行微細化的半導體元件的製造等。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0010】 以下，對本發明的各實施形態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，於實施形態中較佳的態樣的組合亦較佳。

【0011】 《抗蝕劑底層膜形成用組成物》

該抗蝕劑底層膜形成用組成物（以下，亦簡稱為「組成物」）作為供於利用極紫外線的曝光的抗蝕劑膜的底層膜形成用組成物而使用，且含有[A]化合物以及[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】 以下，對該組成物所含有的各成分進行說明。

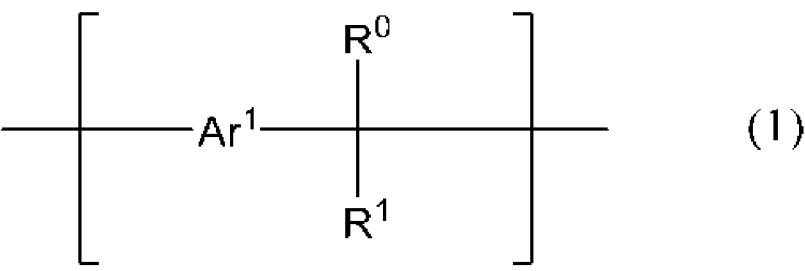
【0013】 <[A]化合物>

[A]化合物是具有碘原子的化合物，為[A1]聚合物、[A2]含芳香環的化合物（其中，將與[A1]聚合物相符的化合物除外）或該些的組合。[A1]聚合物及[A2]含芳香環的化合物分別可單獨使用一種或者將兩種以上組合使用。

【0014】 （[A1]聚合物）

作為[A]化合物的[A1]聚合物是具有下述式(1)所表示的重複單元的聚合物。[A1]聚合物亦可具有兩種以上的下述式(1)所表示的重複單元。

[化 3]



(式(1)中，Ar¹為具有環元數5~40的芳香環的二價基；R⁰為氫原子或碳數1~40的一價有機基；R¹為碳數1~40的一價有機基；Ar¹、R⁰及R¹的至少一個具有碘原子)

【0015】 [A1]聚合物中，Ar¹、R⁰及R¹的至少一個具有碘原子。較佳為Ar¹及R¹的至少一個具有碘原子，更佳為R¹具有碘原子。雖然於主鏈部分及側鏈部分的任一者中均可獲得極紫外線的吸收效率高的碘原子所帶來的二次電子產生效率的提高效果(進而感度提高效果)，但藉由在自由度高的側鏈部分導入碘原子，可進一步提高感度。

【0016】 所述式(1)中，作為Ar¹中的環元數5~40的芳香環，例如可列舉：苯環、萘環、蒽環、蒾環、菲環、芘環、萵環、蒹環、蒎環等芳香族烴環、呋喃環、吡咯環、噻吩環、磷雜環戊二烯

(phosphole) 環、吡唑環、噁唑環、異噁唑環、噻唑環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、噻嗪環、三嗪環等雜芳香環、或該些的組合等。所述芳香環較佳為選自由苯環、萘環、蔥環、茚環、菲環、芘環、蒽環及芴環所組成的群組中的至少一個芳香族烴環。

【0017】 於本說明書中，所謂「環元數」，是指構成環的原子的數量。例如，聯苯環的環元數為 12，萘環的環元數為 10，蒽環的環元數為 13。所謂「多環縮合芳香環」，是指多個芳香環以共有邊（鄰近的兩個碳原子間的鍵）的形式構成的多環性芳香族烴。

【0018】 所述式（1）中，作為 Ar^1 所表示的具有環元數 5~40 的芳香環的二價基，可較佳地列舉自所述 Ar^1 中的環元數 5~40 的芳香環或該芳香環與鏈狀結構的組合中去除兩個氫原子而成的基等。於組合芳香環的情況下，芳香環彼此除了縮合環結構以外，亦可利用單鍵進行鍵結。

【0019】 作為鏈狀結構，可較佳地採用碳數 1~20 的鏈狀烴。作為碳數 1~20 的鏈狀烴，例如可列舉：甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、己烷、辛烷等。該些可為直鏈狀或分支狀的任一種。其中，較佳為碳數 1~8 的直鏈狀或分支狀的烷烴。

【0020】 所述式（1）中，作為 R^0 及 R^1 所表示的碳數 1~40 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的含雜原子的基的基、所述烴基所具有的氫原子的一部分或全部經一價的含雜原子的基取代而成的基或該些的組合等。

【0021】 作為碳數 1~20 的一價烴基，例如可列舉：碳數 1~20 的一價鏈狀烴基、碳數 3~20 的一價脂環式烴基、碳數 6~20 的一價芳香族烴基或該些的組合等。

【0022】 於本說明書中，「烴基」中包含鏈狀烴基、脂環式烴基及芳香族烴基。該「烴基」中包含飽和烴基及不飽和烴基。所謂「鏈狀烴基」，是指不包含環結構而僅包含鏈狀結構的烴基，包含直鏈狀烴基及分支鏈狀烴基兩者。所謂「脂環式烴基」，是指作為環結構僅包含脂環結構而不包含芳香環結構的烴基，包含單環的脂環式烴基及多環的脂環式烴基兩者（其中，不需要僅包含脂環結構，亦可於其一部分包含鏈狀結構）。所謂「芳香族烴基」，是指作為環結構而包含芳香環結構的烴基（其中，不需要僅包含芳香環結構，亦可於其一部分包含脂環結構或鏈狀結構）。

【0023】 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。

【0024】 作為碳數 3~20 的一價脂環式烴基，例如可列舉：環丙基、環丁基、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。

【0025】 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、芘基等。

【0026】 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。

【0027】 作為二價的含雜原子的基，例如可列舉： $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CS}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 或將該些組合而成的基等。

【0028】 作為一價的含雜原子的基，例如可列舉：羥基、氫硫基、氰基、硝基、鹵素原子等。

【0029】 所述 R^0 較佳為氫原子。

【0030】 所述 R^1 較佳為具有環元數 5~40 的芳香環。作為所述 R^1 中的環元數 5~40 的芳香環，可較佳地採用所述 Ar^1 中的環元數 5~40 的芳香環。該情況下，較佳為所述芳香環的氫原子的至少一個經碘原子取代。就該組成物的溶解性的方面而言，所述芳香環上的碘原子的數量較佳為 1~4 的整數，更佳為 1~3 的整數，進而佳為 1 或 2。

【0031】 [A1]聚合物較佳為具有選自由羥基、下述式 (2-1) 所表示的基及下述式 (2-2) 所表示的基所組成的群組中的至少一個基（以下，亦將下述式 (2-1) 所表示的基或下述式 (2-2) 所表示的基稱為「基 (α)」）。

[化 4]



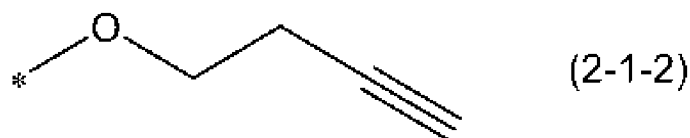
（式（2-1）及式（2-2）中， R^7 分別獨立地為碳數 1~20 的二價有機基或單鍵；*為與芳香環中的碳原子的鍵結鍵）

【0032】 所述式（2-1）及式（2-2）中，作為 R^7 所表示的碳數 1~20 的二價有機基，可較佳地採用自所述式（1）的 R^0 及 R^1 所表示的碳數 1~40 的一價有機基中的與碳數 1~20 對應的結構中去除一個氫原子而成的基。

【0033】 作為 R^7 ，較佳為甲烷二基、乙烷二基、伸苯基等碳數 1~10 的二價烴基、-O-或該些的組合，更佳為甲烷二基、或甲烷二基與-O-的組合。

【0034】 作為[A]化合物的[A1]聚合物具有所述式（2-1）所表示的基，該基較佳為由下述式（2-1-1）、下述式（2-1-2）表示。式中，*與所述式（2-1）為相同含義。

[化 5]

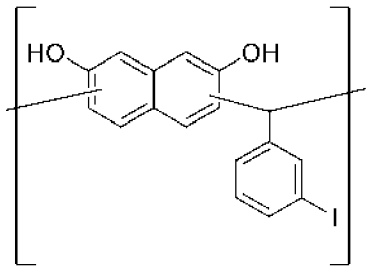


【0035】 所述式(1)的 Ar^1 、 R^0 及 R^1 中的至少一個較佳為具有羥基或所述基(α)。較佳為至少 Ar^1 及 R^1 中的至少一個具有羥基或基(α)。

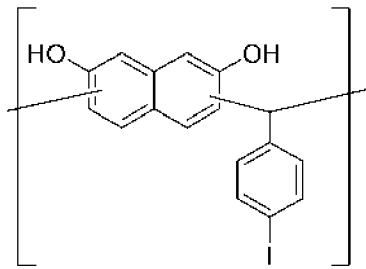
【0036】 Ar^1 、 R^0 及 R^1 亦可具有羥基及所述基(α)以外的取代基。作為取代基，例如可列舉：碳數 1~10 的一價鏈狀烴基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子、甲氧基、乙氧基、丙氧基等烷氧基、苯氧基、萘氧基等芳氧基、甲氧基羰基、乙氧基羰基等烷氧基羰基、甲氧基羰氧基、乙氧基羰氧基等烷氧基羰氧基、甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基等醯基、氰基、硝基、羧基等。

【0037】 作為所述式(1)所表示的重複單元，例如可列舉下述式(1-1)~式(1-32)所表示的重複單元等。

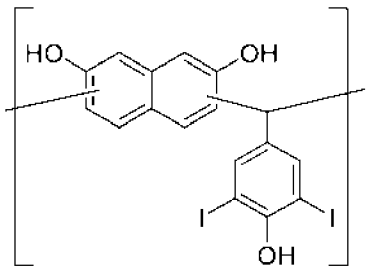
【0038】 [化 6]



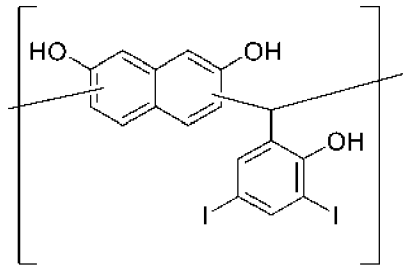
(1-1)



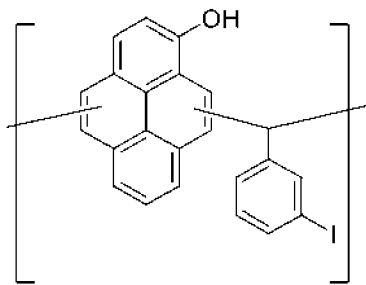
(1-2)



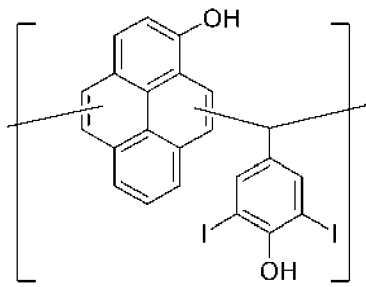
(1-3)



(1-4)

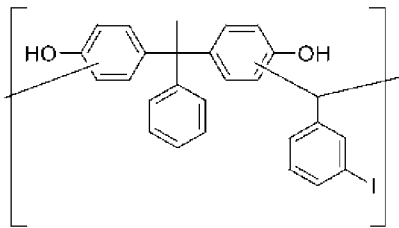


(1-5)

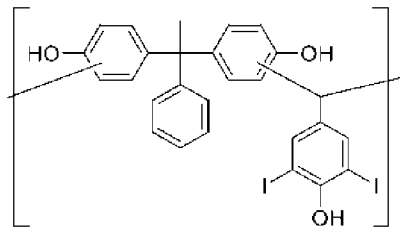


(1-6)

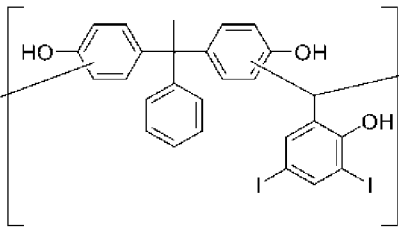
【0039】 [化 7]



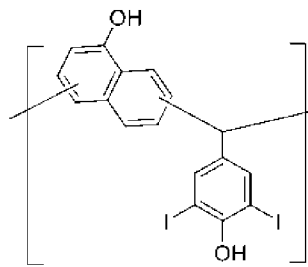
(1-7)



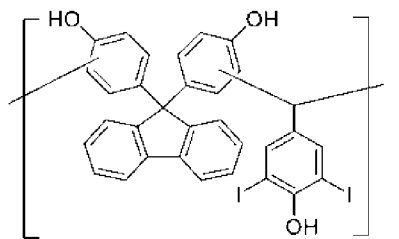
(1-8)



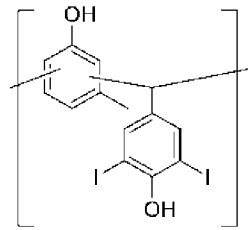
(1-9)



(1-10)

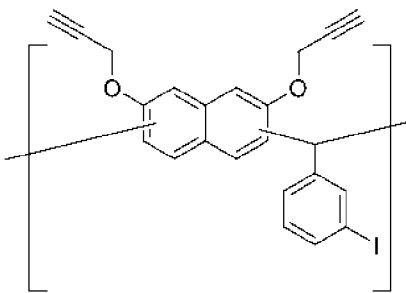


(1-11)

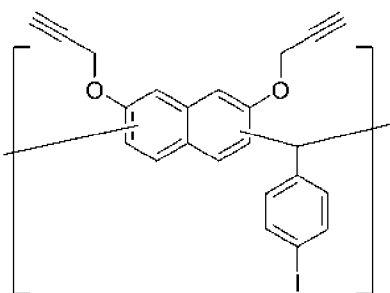


(1-12)

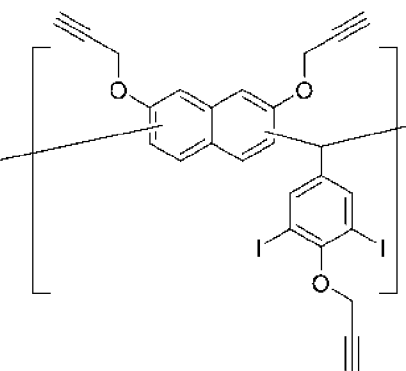
【0040】 [化 8]



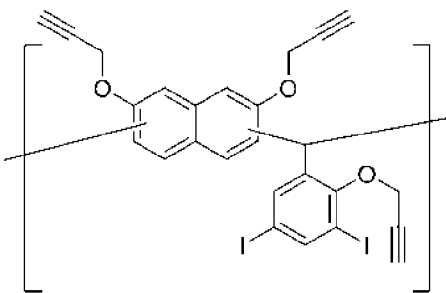
(1-13)



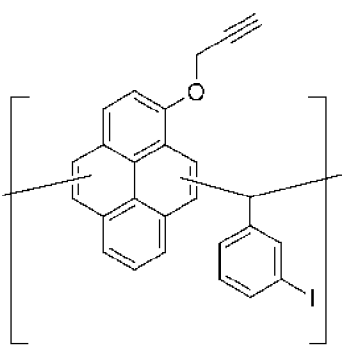
(1-14)



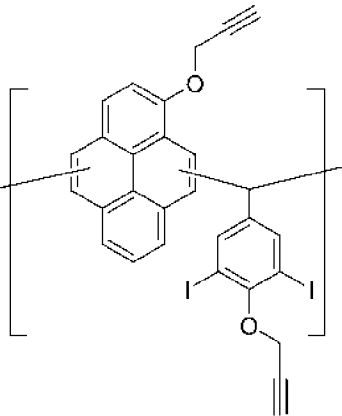
(1-15)



(1-16)

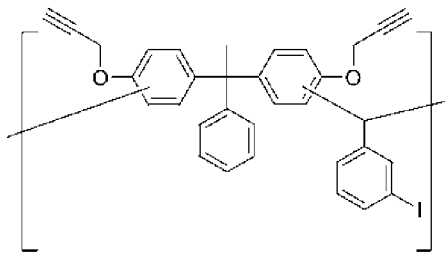


(1-17)

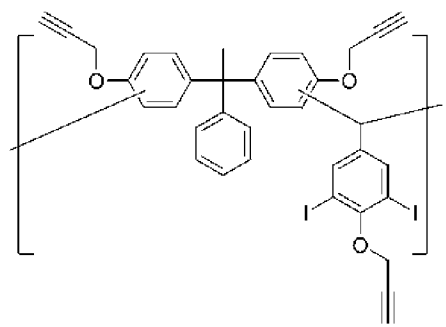


(1-18)

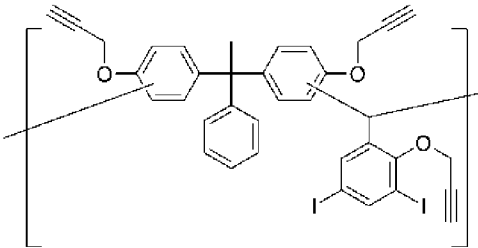
【0041】 [化 9]



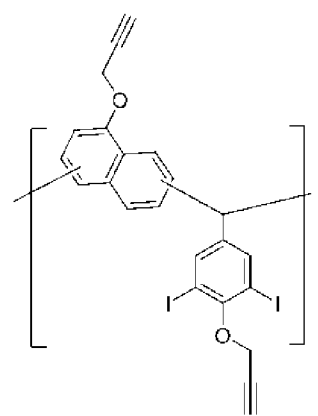
(1-19)



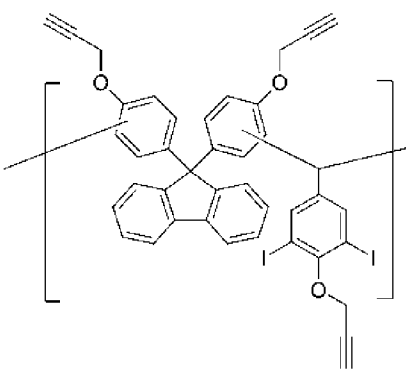
(1-20)



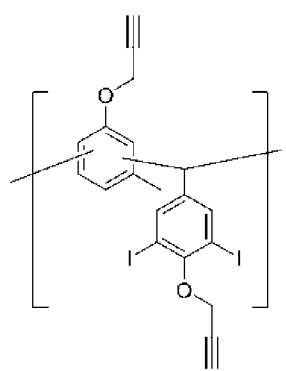
(1-21)



(1-22)

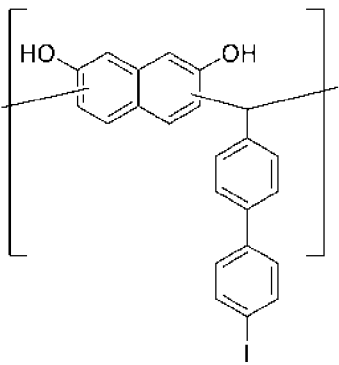


(1-23)

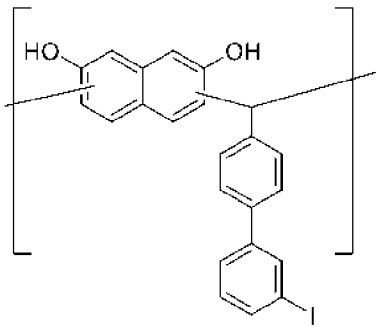


(1-24)

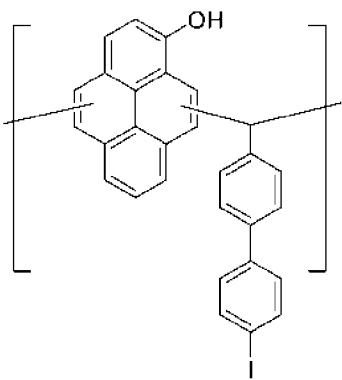
【0042】 [化 10]



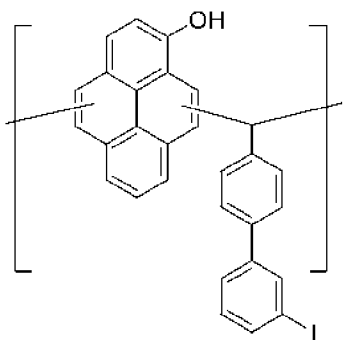
(1-25)



(1-26)

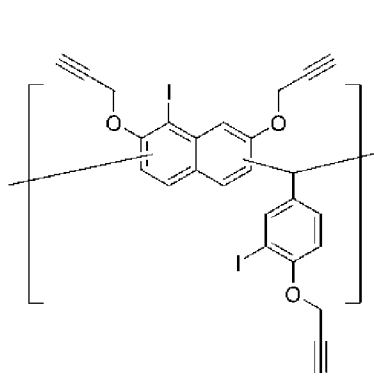


(1-27)

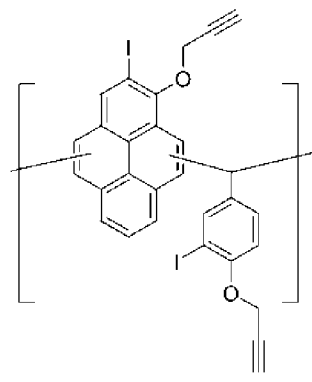


(1-28)

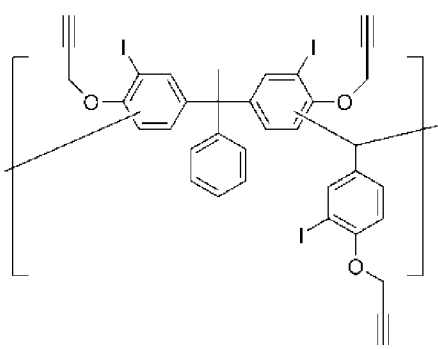
【0043】 [化 11]



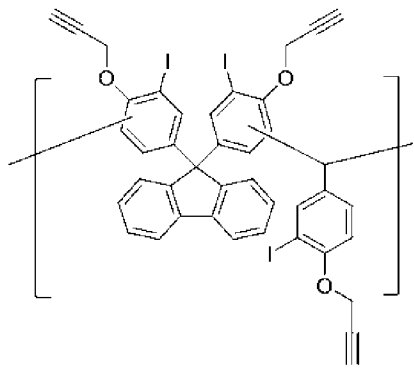
(1-29)



(1-30)



(1-31)



(1-32)

【0044】 其中，較佳為所述式（1-1）～式（1-24）所表示的重複單元。

【0045】 作為[A1]聚合物的重量平均分子量的下限，較佳為 500，更佳為 1000，進而佳為 1500。作為所述分子量的上限，較佳為 10000，更佳為 7000，進而佳為 5000。再者，重量平均分子量的測定方法是依據實施例的記載。

【0046】 （[A1]聚合物的製造方法）

關於[A1]聚合物，代表性而言可藉由作為提供所述式（1）的 Ar¹ 的具有酚性羥基的前驅物的芳香環化合物、與作為提供所述式（1）的 R⁰ 及 R¹ 的前驅物的醛衍生物的酸加成縮合來製造。進而，

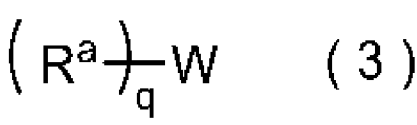
可藉由與所述式（2-1）或式（2-2）所表示的基（ α ）對應的針對鹵化烴的由酚性羥基引起的親核取代反應，而製造導入了基（ α ）作為取代基的[A1]聚合物。作為酸觸媒，並無特別限定，可使用公知的無機酸及有機酸。反應後，經過分離、精製、乾燥等而可獲得[A1]聚合物。作為反應溶媒，可較佳地採用後述的[B]溶媒。

【0047】（[A2]含芳香環的化合物）

[A2]含芳香環的化合物只要是具有碘原子且分子量為 750 以上且 3000 以下的化合物，則並無特別限定（其中，將與[A1]聚合物相符的化合物除外）。作為[A2]含芳香環的化合物的分子量的下限，較佳為 750，更佳為 950，進而佳為 1050。作為所述分子量的上限，較佳為 3000，更佳為 2500，進而佳為 2000。

【0048】 [A2]含芳香環的化合物較佳為下述式（3）所表示的化合物。

[化 12]



（所述式（3）中，

W 為包含經取代或未經取代的環元數 5～60 的芳香環的 q 價的基；

R^a 為包含環元數 5～40 的芳香環的一價基；

q 為 1~10 的整數；於 q 為 2 以上的情況下，多個 R^a 相互相同或不同；

W 及一個或多個 R^a 中的至少一個具有碘原子)

【0049】 所述式 (3) 中，較佳為一個或多個 R^a 具有碘原子，更佳為多個 R^a 中的至少一個具有碘原子，進而佳為多個 R^a 全部具有碘原子。

【0050】 作為所述 W 中的環元數 5~60 的芳香環，可較佳地採用將所述式 (1) 的 Ar^1 中的環元數 5~40 的芳香環擴張至環元數 60 而成的芳香環。作為 W 所表示的包含經取代或未經取代的環元數 5~60 的芳香環的 q 價的基，可列舉自所述環元數 5~60 的芳香環中去除 q 個氫原子而成的基。作為 W 具有取代基時的取代基，可較佳地採用羥基、所述基 (α) 及作為該些以外的取代基而列舉的所述取代基。

【0051】 所述 W 的芳香環較佳為選自由苯環、萘環、蒽環、蒾環、菲環、芘環、茚環、芴環及蒹環所組成的群組中的至少一個芳香族烴環。

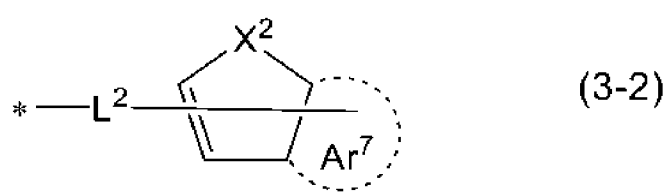
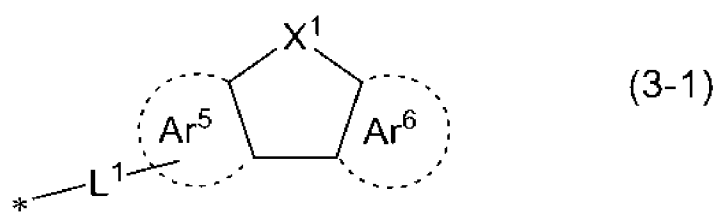
【0052】 於所述 W 具有碘原子的情況下，較佳為所述 W 中的芳香環的氫原子的至少一個經碘原子取代。

【0053】 作為所述 R^a 中的環元數 5~40 的芳香環，可較佳地採用所述式 (1) 的 Ar^1 中的環元數 5~40 的芳香環。作為 R^a 所表示的包含環元數 5~40 的芳香環的一價基，可列舉自所述環元數 5~40 的芳香環中去除一個氫原子而成的基。所述 R^4 的芳香環較佳為選

自由苯環、萘環、蔥環、甞環、菲環、芘環、蒽環、茈環及蒽環所組成的群組中的至少一個芳香族烴環。作為 R^a 具有取代基時的取代基，可較佳地採用羥基、所述基（ α ）及作為該些以外的取代基而列舉的所述取代基。

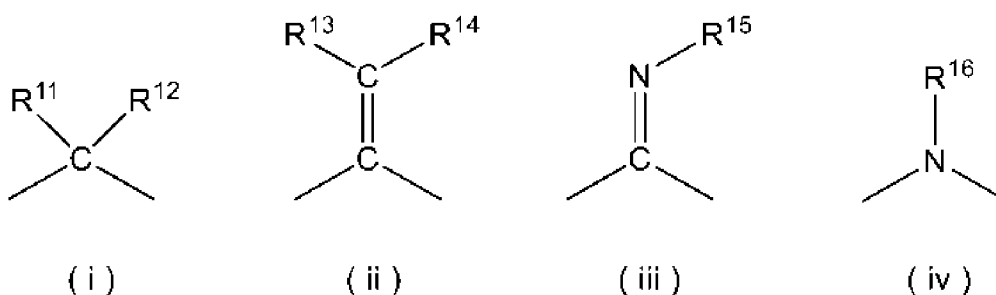
【0054】 所述 R^a 較佳為下述式（3-1）或式（3-2）所表示的基。

[化 13]



（式（3-1）及式（3-2）中， X^1 及 X^2 分別獨立地為下述式（i）、式（ii）、式（iii）或式（iv）所表示的基； Ar^5 、 Ar^6 及 Ar^7 分別獨立地為與所述式（3-1）及式（3-2）中的鄰接的兩個碳原子一起形成縮合環結構的經取代或未經取代的環元數 6~20 的芳香環； L^1 及 L^2 分別獨立地為單鍵或具有芳香環的二價有機基；*為與所述式（3）的 W 中的碳原子的鍵結鍵）

[化 14]



(式(i)中， R^{11} 及 R^{12} 分別獨立地為氫原子或碳數1~20的一價有機基； R^{11} 及 R^{12} 中的至少一個具有碘原子；

式(ii)中， R^{13} 為氫原子或碳數1~20的一價有機基； R^{14} 為碳數1~20的一價有機基； R^{13} 及 R^{14} 中的至少一個具有碘原子；

式(iii)中， R^{15} 為具有碘原子的碳數1~20的一價有機基；

式(iv)中， R^{16} 為氫原子或具有碘原子的碳數1~20的一價有機基)

【0055】 所述式(3-1)及式(3-2)中， Ar^5 、 Ar^6 及 Ar^7 (以下，有時亦表述為「 $Ar^5 \sim Ar^7$ 」)分別獨立地為與所述式(3-1)及式(3-2)中的鄰接的兩個碳原子一起形成縮合環結構的經取代或未經取代的環元數6~20的芳香環。作為 $Ar^5 \sim Ar^7$ 中的環元數6~20的芳香環，可較佳地採用所述式(1)的 Ar^1 中的環元數5~40的芳香環中的與環元數6~20對應的芳香環。

【0056】 作為 $Ar^5 \sim Ar^7$ 具有取代基時的取代基，可較佳地採用羥基、所述基(α)及作為該些以外的取代基而列舉的所述取代基。

【0057】 所述式(i)、式(ii)、式(iii)及式(iv)中，作為 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及 R^{16} (以下，有時亦表述為「 $R^{11} \sim R^{16}$ 」)所

表示的碳數 1~20 的一價有機基，可列舉所述式 (1) 的 R^0 及 R^1 所表示的碳數 1~40 的一價有機基中的與碳數 1~20 對應的基。

【0058】較佳為所述式 (i) 中的 R^{11} 及 R^{12} 中的至少一個、所述式 (ii) 中的 R^{13} 及 R^{14} 中的至少一個、所述式 (iii) 中的 R^{15} 以及所述式 (iv) 中的 R^{16} 分別具有環元數 5~40 的芳香環。作為所述環元數 5~40 的芳香環，可較佳地採用所述式 (1) 的 Ar^1 中的環元數 5~40 的芳香環。該情況下，較佳為所述芳香環的氫原子的至少一個經碘原子取代。所述芳香環上的碘原子的數量較佳為 1~4 的整數，更佳為 1~3 的整數，進而佳為 1 或 2。

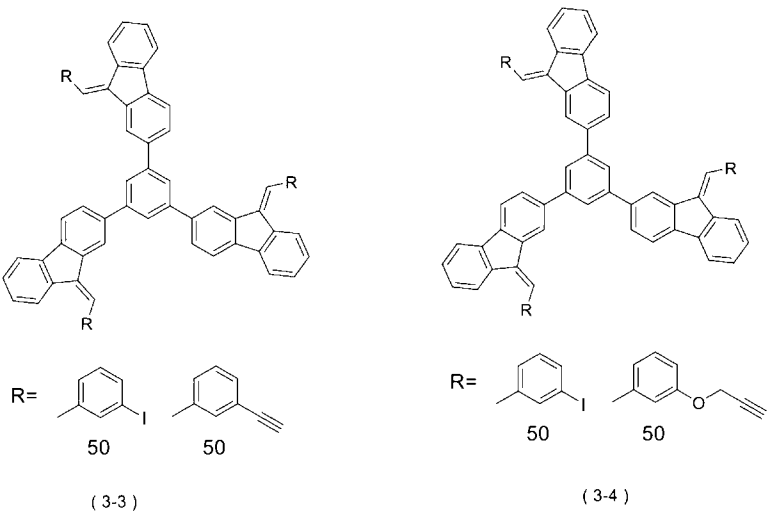
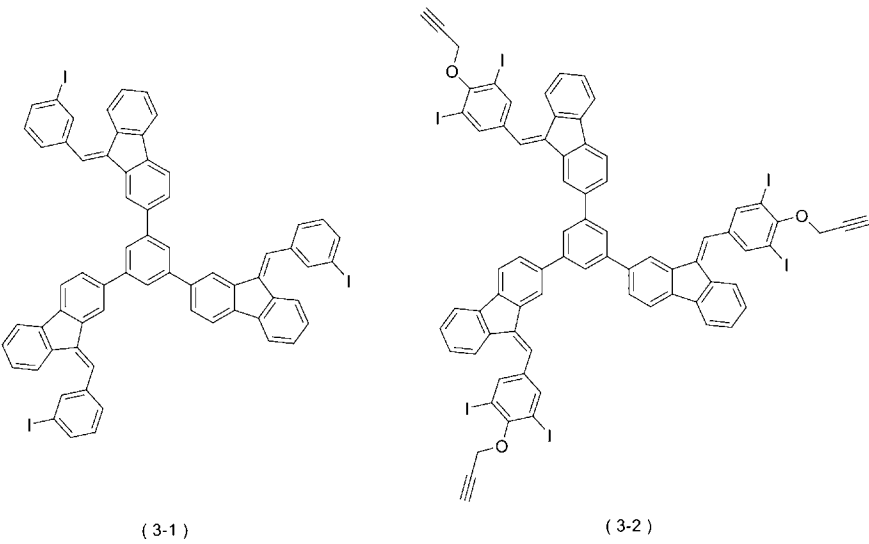
【0059】所述式 (3-1) 及式 (3-2) 中，作為 L^1 及 L^2 中的具有芳香環的二價有機基，可較佳地列舉自所述式 (1) 的 Ar^1 中的環元數 5~40 的芳香環中去除兩個氫原子而成的經取代或未經取代的基（以下，亦稱為「基 (β)」)。作為 L^1 及 L^2 所表示的具有芳香環的二價有機基，亦可為將該基 (β) 與自所述 $R^{11} \sim R^{16}$ 所表示的碳數 1~20 的一價有機基中去除一個氫原子而成的基加以組合後的基。作為 L^1 及 L^2 所表示的具有芳香環的二價有機基，較佳為經取代或未經取代的環元數 6~12 的芳二基、經取代或未經取代的碳數 2~10 的烯二基、碳數 2~10 的炔二基或該些的組合，更佳為苯二基、萘二基、乙烯二基、乙炔二基或該些的組合，進而佳為苯二基或苯二基與乙炔二基的組合。

【0060】所述式 (3-1) 及式 (3-2) 中， L^1 及 L^2 較佳為單鍵。

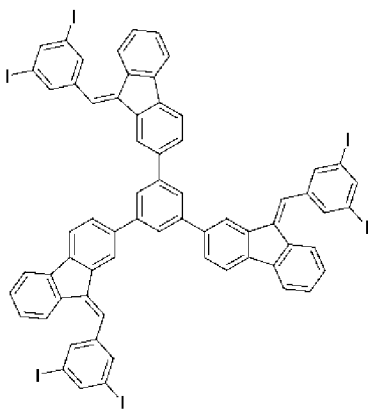
【0061】作為[A2]含芳香環的化合物，例如可列舉下述式 (3-1)

～式（3-9）所表示的化合物等。式中，附加到表示 R 的結構上的數字表示於[A2]含芳香環的化合物中的莫耳比。

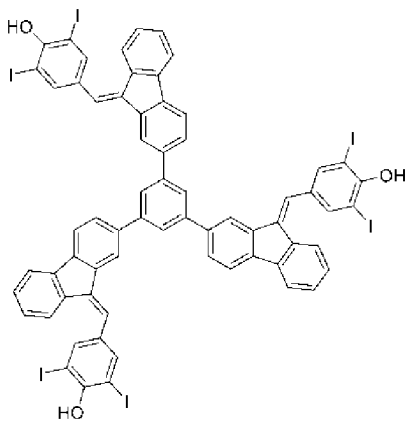
【0062】 [化 15]



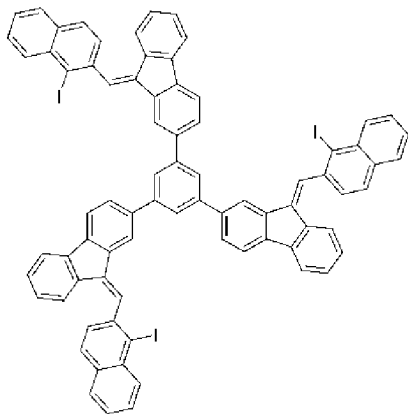
【0063】 [化 16]



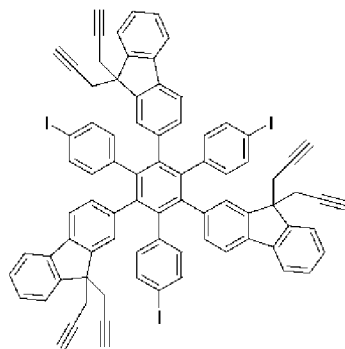
(3-5)



(3-6)

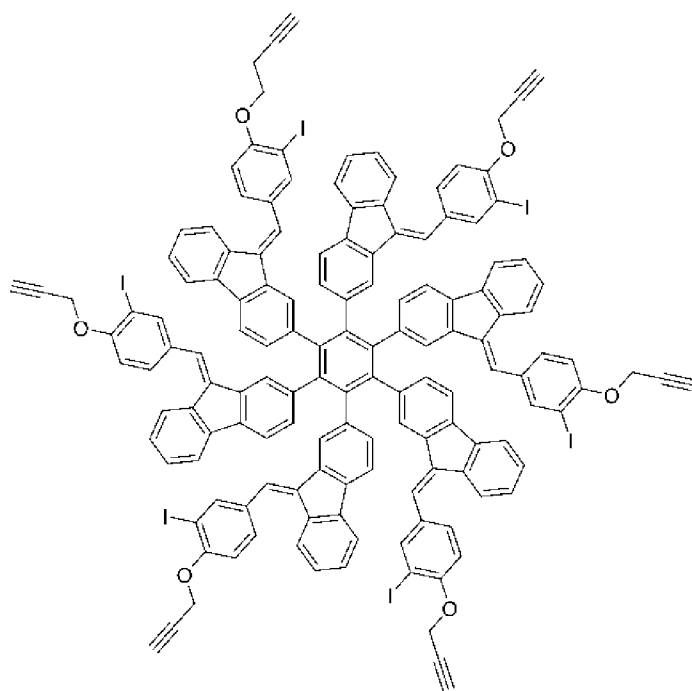


(3-7)



(3-8)

【0064】 [化 17]



(3-9)

【0065】 作為[A2]含芳香環的化合物的合成方法，代表性而言，可藉由如下方式來合成：作為起始原料，例如準備萘的酮或炔烴取代體，於觸媒等的存在下使酮部分或炔烴部分的環化反應進行。對於其他結構，亦可藉由適宜選擇起始原料或酮體的結構等來合成。

【0066】 [A]化合物於所述抗蝕劑底層膜形成用組成物中的溶媒以外的成分中所佔的含有比例為 50 質量%以上。作為所述含有比例的下限，較佳為 60 質量%，更佳為 70 質量%，進而佳為 80 質量%，特佳為 90 質量%。作為所述含有比例的上限，較佳為 100 質量%(即，抗蝕劑底層膜形成用組成物除了含有溶媒以外僅含有[A]化合物)。於抗蝕劑底層膜形成用組成物含有任意成分的情況下，作為所述含有比例的上限，較佳為 99 質量%，更佳為 98 質量%。

【0067】 作為該組成物中的[A]化合物的含有比例的下限，於[A]化合物及[B]溶媒的合計質量中較佳為 0.01 質量%，更佳為 0.05 質量%，進而佳為 0.1 質量%，特佳為 0.5 質量%。作為所述含有比例的上限，於[A]化合物及[B]溶媒的合計質量中較佳為 30 質量%，更佳為 20 質量%，進而佳為 10 質量%，特佳為 5 質量%。

【0068】 <[B]溶媒>

[B]溶媒若可將[A]化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。

【0069】 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、含氮系溶媒等。[B]溶媒可單獨使用一種或將兩種以上組合使用。

【0070】 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。

【0071】 作為酯系溶媒，例如可列舉：碳酸二乙酯等碳酸酯系溶媒、乙酸甲酯、乙酸乙酯等乙酸單酯系溶媒、 γ -丁內酯等內酯系溶媒、二乙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等多元醇部分醚羧酸酯系溶媒、乳酸甲酯、乳酸乙酯等乳酸酯系溶媒等。

【0072】 作為醇系溶媒，例如可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇等單醇系溶媒、乙二醇、1,2-丙二醇等多元醇系溶媒等。

【0073】 作為酮系溶媒，例如可列舉：甲基乙基酮、甲基異丁基酮等鏈狀酮系溶媒、環己酮等環狀酮系溶媒等。

【0074】 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、二乙二醇單甲醚等多元醇部分醚系溶媒等。

【0075】 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。

【0076】 作為[B]溶媒，較佳為酯系溶媒或酮系溶媒，更佳為多元醇部分醚羧酸酯系溶媒或環狀酮系溶媒，進而佳為丙二醇單甲醚乙酸酯或環己酮。

【0077】 作為該組成物中的[B]溶媒的含有比例的下限，較佳為 50 質量%，更佳為 60 質量%，進而佳為 70 質量%，特佳為 80 質量%。作為所述含有比例的上限，較佳為 99.99 質量%，更佳為 99.98 質量%，進而佳為 99.9 質量%，特佳為 99.5 質量%。

【0078】 [任意成分]

該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：酸產生劑、交聯劑、界面活性劑、增感劑等。作為其他成分，亦可含有與[A1]聚合物不同的聚合物、與[A2]含芳香環的化合物不同的含芳香環的化合物。任意成分可單獨使用一種或將兩種以上組合使用。

【0079】 [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]化合物、[B]溶媒及視需要的任意成分以規定的比例混合，較佳為利用孔徑 0.5 μm 以下的膜濾器等對所獲得的混合物進行過濾來製備。

【0080】 [抗蝕劑底層膜形成用組成物的用途]

如上所述，該抗蝕劑底層膜形成用組成物是供於利用極紫外線的曝光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醃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、鋅、鉛等金屬的含金屬的抗蝕劑組成物等。由該組成物形成的底層膜含有源自[A]化合物的碘原子，因此藉由吸收極紫外線而二次電子的產生效率變高。結果，於利用極紫外線的曝光時，在有機抗蝕劑膜中的底層膜側的界面區域中產生充分的溶解性之差，或者促進含金屬的抗蝕劑膜的不溶化，藉此可抑制抗蝕劑膜底部處的圖案的下擺而確保抗蝕劑圖案的矩形性。作為金屬或金屬化合物於該含金屬的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%。

【0081】 於為含金屬的抗蝕劑膜的情況下，若含金屬的抗蝕劑膜成分與底層膜互混（intermixing），則於蝕刻後產生殘渣（缺陷）。由該組成物形成的底層膜中，[A]化合物具有芳香環，能夠藉由交聯反應而形成密度高的膜，並且由於碘原子所帶來的疏水性，因此所述互混得到抑制，結果，可形成缺陷得到抑制的所期望的圖案。

【0082】 《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)」); 利用極紫外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」); 以及至少對所述曝光後的抗蝕劑膜進行顯影的步驟(以下，亦稱為「顯影步驟」)。

【0083】 根據該半導體基板的製造方法，於所述塗敷步驟(I)中，使用所述抗蝕劑底層膜形成用組成物，藉此可形成抗蝕劑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。

【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，對該半導體基板的製造方法中使用的抗蝕劑底層膜形成用組成物及包括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、氮化鉬膜、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、金屬硬遮罩(TiO_2 等)、利用 CVD 法形成的碳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、輥塗敷等適宜的方法來實施。藉此可形成塗敷膜，藉由產生[B]溶媒的揮發等，可形成抗蝕劑底層膜。

【0094】 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。

【0095】 接下來，對藉由所述塗敷而形成的塗敷膜進行加熱。藉由塗敷膜的加熱，可促進抗蝕劑底層膜的形成。更詳細而言，藉由塗敷膜的加熱，可促進[B]溶媒的揮發等。

【0096】 所述塗敷膜的加熱可於大氣環境下進行，亦可於氮氣環境下進行。作為加熱溫度的下限，較佳為 100°C ，更佳為 150°C ，進而佳為 200°C 。作為所述加熱溫度的上限，較佳為 400°C ，更佳為 350°C ，進而佳為 280°C 。作為加熱時的時間的下限，較佳為 15 秒，更佳為 30 秒。作為所述時間的上限，較佳為 1,200 秒，更佳為 600 秒。

【0097】 再者，於所述塗敷步驟 (I) 後，亦可對抗蝕劑底層膜進行曝光。於所述塗敷步驟後，亦可向抗蝕劑底層膜暴露電漿。於所

述塗敷步驟後，亦可對抗蝕劑底層膜進行離子注入。若對抗蝕劑底層膜進行曝光，則抗蝕劑底層膜的耐蝕刻性提高。若向抗蝕劑底層膜暴露電漿，則抗蝕劑底層膜的耐蝕刻性提高。若對抗蝕劑底層膜進行離子注入，則抗蝕劑底層膜的耐蝕刻性提高。

【0098】 作為抗蝕劑底層膜的曝光中所使用的放射線，可自可見光線、紫外線、遠紫外線、X 射線、 γ 射線等電磁波；電子束、分子束、離子束等粒子束中適宜選擇。

【0099】 作為進行電漿向抗蝕劑底層膜的暴露的方法，例如可列舉基於將基板設置於各氣體環境中並進行電漿放電的直接法等。作為電漿的暴露的條件，通常氣體流量為 50 cc/min 以上且 100 cc/min 以下，供給電力為 100 W 以上且 1,500 W 以下。

【0100】 作為電漿的暴露的時間的下限，較佳為 10 秒，更佳為 30 秒，進而佳為 1 分鐘。作為所述時間的上限，較佳為 10 分鐘，更佳為 5 分鐘，進而佳為 2 分鐘。

【0101】 關於電漿，例如於 H_2 氣體與 Ar 氣體的混合氣體的環境下生成電漿。另外，除了導入 H_2 氣體與 Ar 氣體以外，亦可導入 CF_4 氣體或 CH_4 氣體等含碳氣體。再者，亦可導入 CF_4 氣體、 NF_3 氣體、 CHF_3 氣體、 CO_2 氣體、 CH_2F_2 氣體、 CH_4 氣體及 C_4F_8 氣體中的至少一個來代替 H_2 氣體及 Ar 氣體的任一者或兩者。

【0102】 向抗蝕劑底層膜的離子注入是將摻雜物注入至抗蝕劑底層膜。摻雜物可自包含硼、碳、氮、磷、砷、鋁、及鎢的組中選擇。關於用於對摻雜物施加電壓的注入能量，根據所利用的摻雜物的

類型、及理想的注入深度而可列舉約 0.5 keV 至 60 keV。

【0103】 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。所述平均厚度的上限為 15 nm，較佳為 12 nm，更佳為 10 nm，進而佳為 8 nm，特佳為 6 nm。再者，平均厚度的測定方法是依據實施例的記載。

【0104】 [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。

【0105】 若對本步驟更詳細地進行說明，則例如於以所形成的抗蝕劑膜成為規定的厚度的方式塗敷抗蝕劑膜形成用組成物後，進行預烘烤 (prebake) (以下，亦稱為「PB」)，藉此使塗敷膜中的溶媒揮發，藉此形成抗蝕劑膜。

【0106】 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宜決定。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。

【0107】 作為於本步驟中使用的抗蝕劑膜形成用組成物，較佳為供於利用極紫外線的曝光的組成物，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、鋳、鉛

等金屬的含金屬的抗蝕劑組成物等。

【0108】 [曝光步驟]

本步驟中，利用極紫外線（EUV）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。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宜決定。

【0109】 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宜決定。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。

【0110】 [顯影步驟]

本步驟中，對所述曝光後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，可列舉鹼性水溶液（鹼性顯影液）、含有機溶媒的液體（有機溶媒顯影液）等。

【0111】 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、氫氧化四甲基銨（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。

【0112】 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。

【0113】 本步驟中，亦可於所述顯影後，進行清洗及/或乾燥。

【0114】 [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，可獲得具有規定的圖案的半導體基板。

【0115】 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

元素組成等而適宜選擇，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 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_4 、 C_3H_6 、 C_3H_8 、 HF 、 HI 、 HBr 、 HCl 、 NO 、 NH_3 、 BCl_3 等還原性氣體、 He 、 N_2 、 Ar 等惰性氣體等。該些氣體亦可混合使用。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。

【0116】再者，於基板圖案形成後在基板上等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]

【0117】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。

【0118】[重量平均分子量 (M_w)]

聚合物的 M_w 是使用東曹 (Tosoh) (股) 的凝膠滲透層析 (gel permeation chromatography, GPC) 管柱 (「G2000HXL」兩根、「G3000HXL」一根、及「G4000HXL」一根)，於流量：1.0 mL/分鐘、溶出溶媒：四氫呋喃、管柱溫度：40°C 的分析條件下，藉由以單分散聚苯乙烯為標準的凝膠滲透層析 (檢測器：示差折射計) 來測定。

【0119】[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」)，於矽晶圓上所形成的抗蝕劑底層膜的包含中心在內的間隔為 5 cm 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。

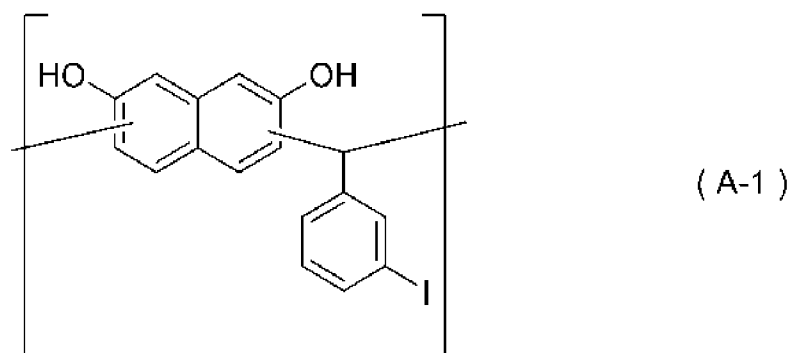
【0120】 [炔丙基的導入率]

炔丙基的導入率是將使[A]化合物溶解於添加了 5%的乙醯丙酮鎂(III)的二甲基亞砜-d₆ (dimethyl sulfoxide-d₆, DMSO-d₆) 溶媒中而成的物質作為測定試樣，並使用日本電子股份有限公司製造的「JNM-ECX400P」，藉由 ¹³C-核磁共振 (¹³C-Nuclear Magnetic Resonance, ¹³C-NMR) 分析而求出。

【0121】 [合成例 1] (聚合物 (A-1) 的合成)

於氮氣環境下，向反應容器中裝入 2,7-二羥基萘 10.0 g、3-碘苯甲醛 14.5 g 及 1-丁醇 65.0 g，進行攪拌並使化合物溶解。將對甲苯磺酸一水合物 5.9 g 的 1-丁醇溶液 9.0 g 添加至反應容器中後，加熱至 110℃ 並反應 12 小時。反應結束後，將反應溶液移至分液漏斗中，加入甲基異丁基酮 100 g 與水 200 g 來清洗有機相。分離水相後，利用水對所獲得的有機相進行數次清洗。其後，利用蒸發器進行濃縮，將殘渣滴加至甲醇 100 g 中而獲得沈澱物。藉由抽吸過濾來回收沈澱物，利用甲醇 50 g 清洗數次。其後，於真空乾燥機內以 60℃ 乾燥 12 小時，藉此獲得具有下述式 (A-1) 所表示的重複單元的聚合物 (A-1)。聚合物 (A-1) 的 M_w 為 2390。

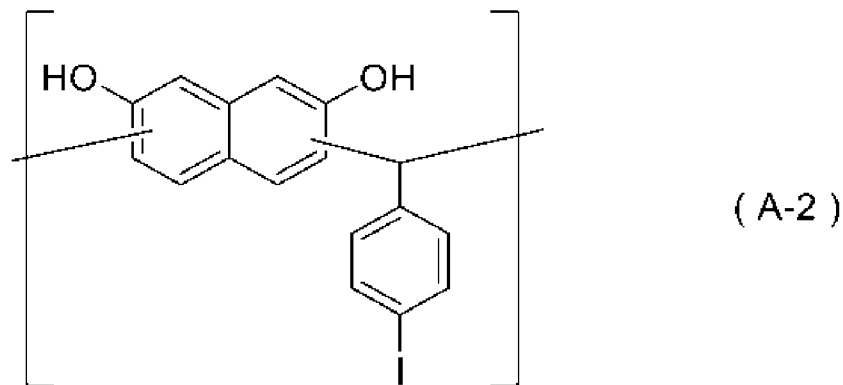
【0122】 [化 18]



【0123】 [合成例 2] (聚合物 (A-2) 的合成)

代替 3-碘苯甲醛 14.5 g 而變為 4-碘苯甲醛 14.5 g，除此以外，於與[合成例 1]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-2) 所表示的重複單元的聚合物 (A-2)。聚合物 (A-2) 的 M_w 為 2500。

【0124】 [化 19]

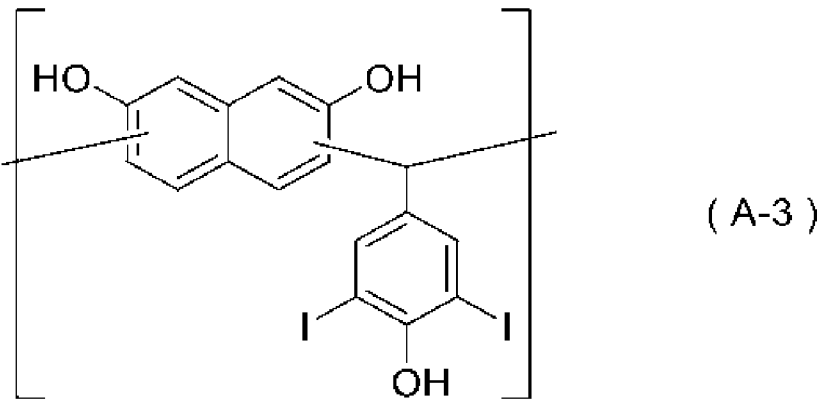


【0125】 [合成例 3] (聚合物 (A-3) 的合成)

代替 3-碘苯甲醛 14.5 g 而變為 3,5-二碘-4-羥基苯甲醛 23.3 g，除此以外，於與[合成例 1]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-3) 所表示的重複單元的聚合物 (A-3)。聚合物 (A-

3) 的 Mw 為 2900。

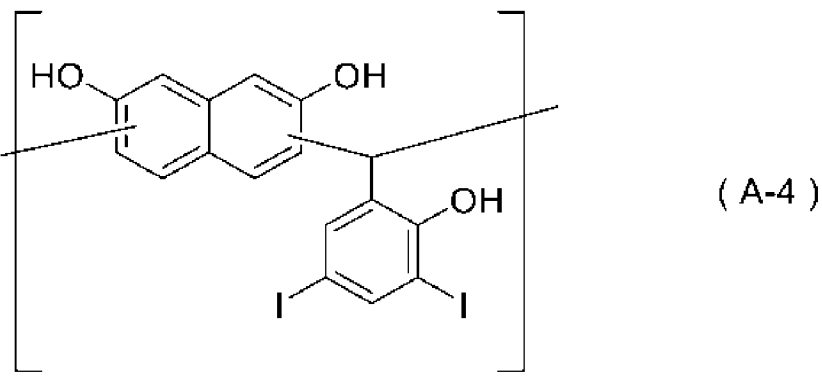
【0126】 [化 20]



【0127】 [合成例 4] (聚合物 (A-4) 的合成)

代替 3-碘苯甲醛 23.3 g 而變為 3,5-二碘-2-羥基苯甲醛 23.3 g，除此以外，於與[合成例 1]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-4) 所表示的重複單元的聚合物 (A-4)。聚合物 (A-4) 的 Mw 為 3100。

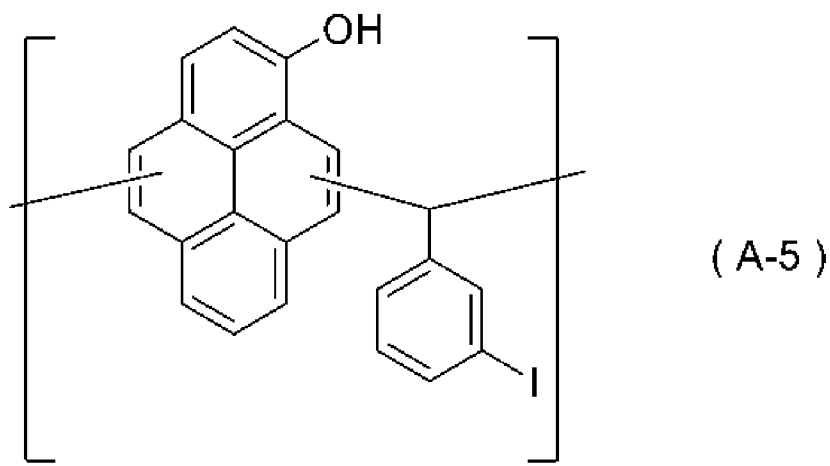
【0128】 [化 21]



【0129】 [合成例 5] (聚合物 (A-5) 的合成)

代替 2,7-二羟基萘 10.0 g 而變為 1-羟基萘 13.7 g，除此以外，於與[合成例 1]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式（A-5）所表示的重複單元的聚合物（A-5）。聚合物（A-5）的 Mw 為 3400。

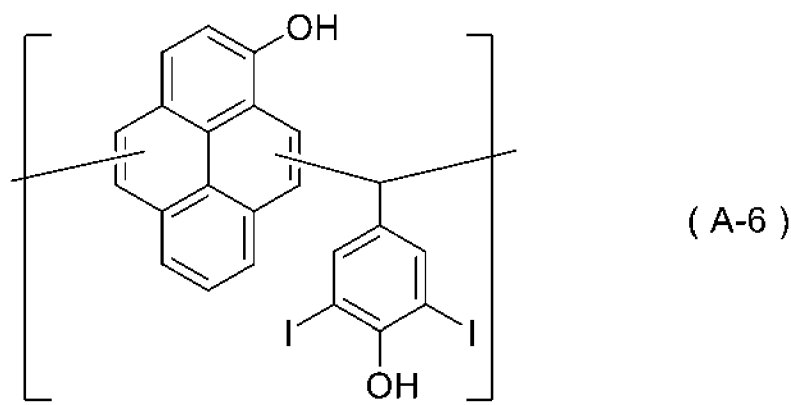
【0130】 [化 22]



【0131】 [合成例 6]（聚合物（A-6）的合成）

代替 2,7-二羟基萘 10.0 g 而變為 1-羟基萘 13.7 g，除此以外，於與[合成例 3]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式（A-6）所表示的重複單元的聚合物（A-6）。聚合物（A-6）的 Mw 為 3200。

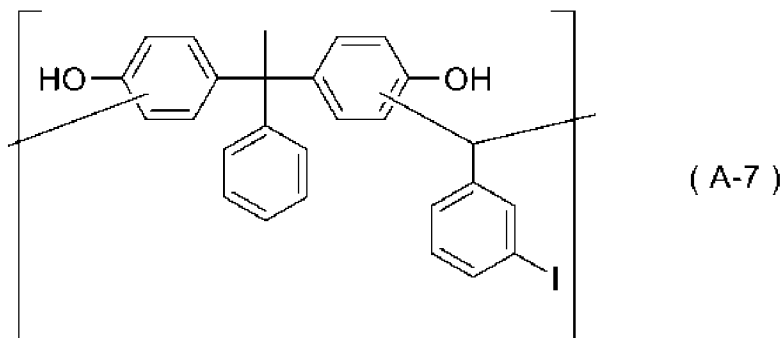
【0132】 [化 23]



【0133】 [合成例 7] (聚合物 (A-7) 的合成)

代替 2,7-二羟基萘 10.0 g 而變為 1,1-雙(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷 18.1 g，除此以外，於與[合成例 1]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-7) 所表示的重複單元的聚合物 (A-7)。聚合物 (A-7) 的 Mw 為 3000。

【0134】 [化 24]

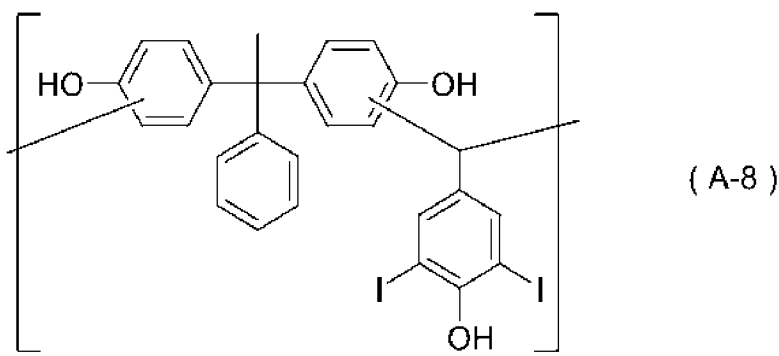


【0135】 [合成例 7] (聚合物 (A-8) 的合成)

代替 2,7-二羟基萘 10.0 g 而變為 1,1-雙(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷 18.1 g，除此以外，於與[合成例 3]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-8) 所表示的重複單元的聚合物 (A-8)。

聚合物（A-8）的 Mw 為 2310。

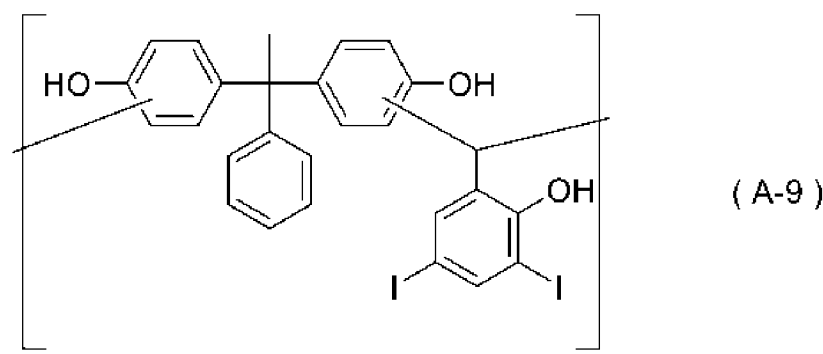
【0136】 [化 25]



【0137】 [合成例 9]（聚合物（A-9）的合成）

代替 2,7-二羟基萘 10.0 g 而變為 1,1-雙(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷 18.1 g，除此以外，於與[合成例 4]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式（A-9）所表示的重複單元的聚合物（A-9）。
聚合物（A-9）的 Mw 為 2890。

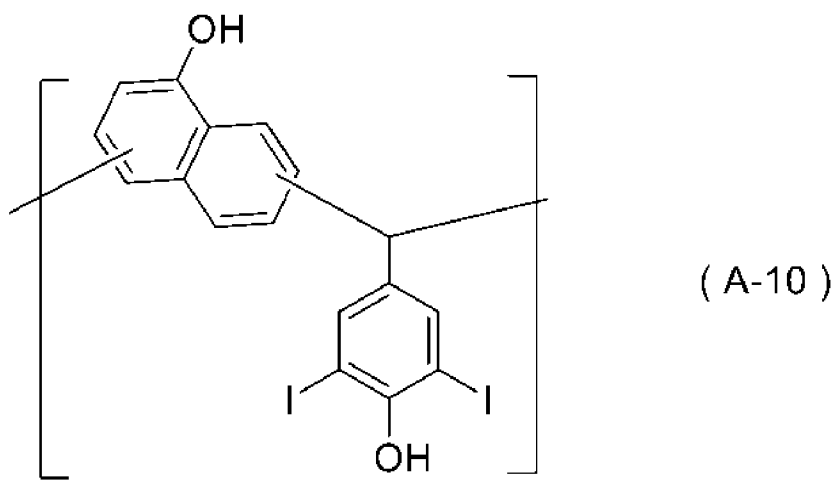
【0138】 [化 26]



【0139】 [合成例 10]（聚合物（A-10）的合成）

代替 2,7-二羟基萘 10.0 g 而變為 1-萘酚 9.0 g，除此以外，於與[合成例 3]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-10) 所表示的重複單元的聚合物 (A-10)。聚合物 (A-10) 的 Mw 為 2000。

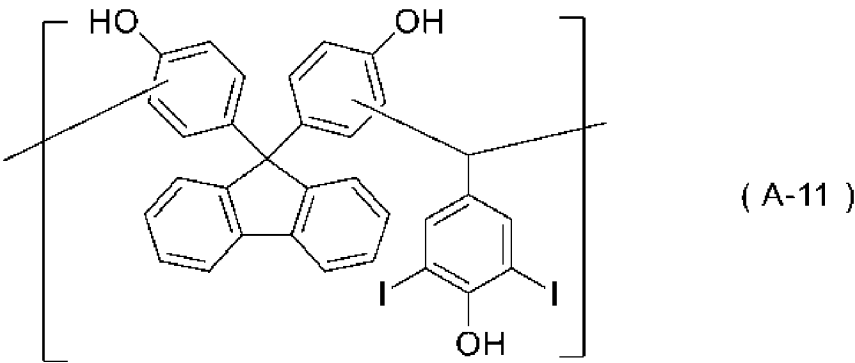
【0140】 [化 27]



【0141】 [合成例 11] (聚合物 (A-11) 的合成)

代替 2,7-二羟基萘 10.0 g 而變為 9,9-雙(4-羟基苯基)蒽 21.9 g，除此以外，於與[合成例 3]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-11) 所表示的重複單元的聚合物 (A-11)。聚合物 (A-11) 的 Mw 為 3100。

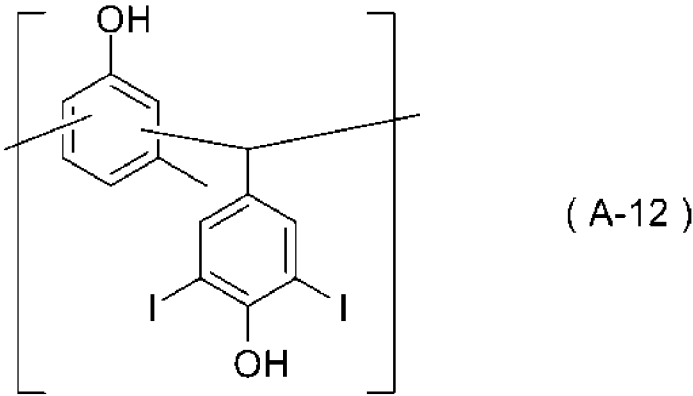
【0142】 [化 28]



【0143】 [合成例 12] (聚合物 (A-12) 的合成)

代替 2,7-二羟基萘 10.0 g 而變為間甲酚 6.8 g，除此以外，於與[合成例 3]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-12) 所表示的重複單元的聚合物 (A-12)。聚合物 (A-12) 的 Mw 為 1980。

【0144】 [化 29]

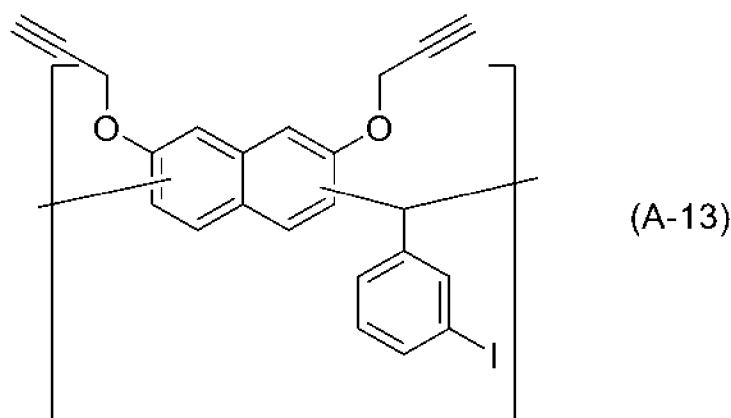


【0145】 [合成例 13] (聚合物 (A-13) 的合成)

向反應容器中加入聚合物 (A-1) 5.0 g、甲基異丁基酮 30.0 g、甲醇 12.0 g、氫氧化四甲基銨 (25% 水溶液) 12.0 g，於室溫下攪拌數分鐘，藉此使聚合物 (A-1) 溶解。添加 3-溴丙炔 (propargyl bromide) 3.8 g，自室溫加熱至 40℃ 並反應 4 小時。反應結束後，

將反應溶液移至分液漏斗中，加入甲基異丁基酮 100 g 與 5% 草酸水溶液 200 g 而將有機相分離。利用水對有機相進行數次清洗後，對所獲得的有機相利用蒸發器進行濃縮，並滴加至甲醇 150 g 中而獲得沈澱物。藉由抽吸過濾來回收沈澱物，利用甲醇 50 g 清洗數次。其後，於真空乾燥機內以 60℃ 乾燥 12 小時，藉此獲得具有下述式 (A-13) 所表示的重複單元的聚合物 (A-13)。聚合物 (A-13) 的 M_w 為 3115，聚合物 (A-13) 中的炔丙基的導入率相對於所有羟基而為 83%。

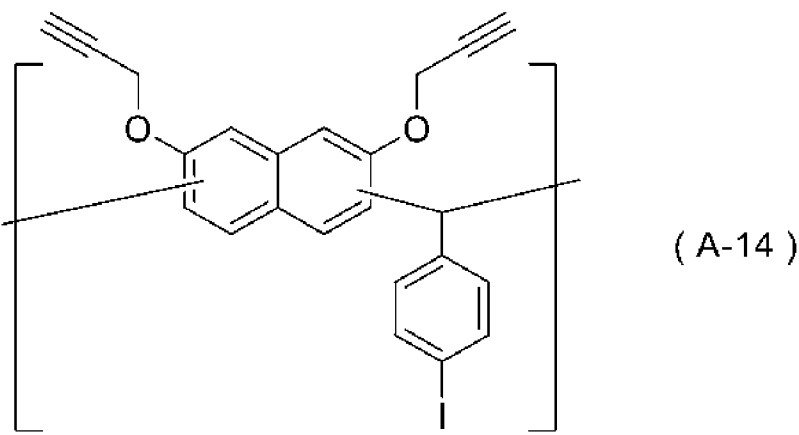
【0146】 [化 30]



【0147】 [合成例 14] (聚合物 (A-14) 的合成)

代替聚合物 (A-1) 5.0 g 而變為聚合物 (A-2) 5.0 g，除此以外，於與[合成例 13]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-14) 所表示的重複單元的聚合物 (A-14)。聚合物 (A-14) 的 M_w 為 3520，聚合物 (A-14) 中的炔丙基的導入率相對於所有羟基而為 90%。

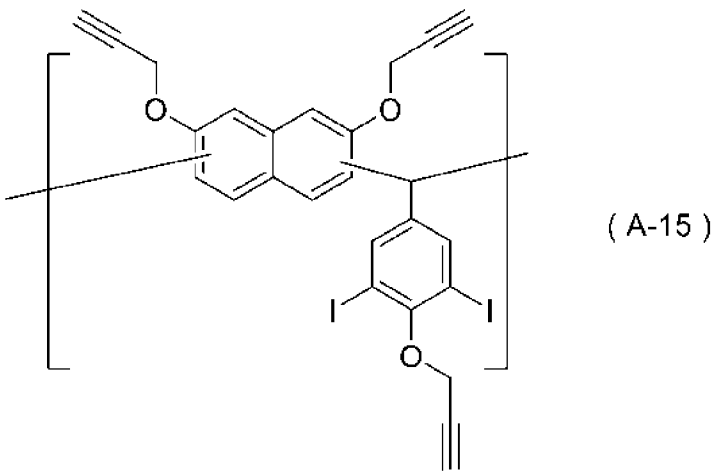
【0148】 [化 31]



【0149】 [合成例 15] (聚合物 (A-15) 的合成)

代替聚合物 (A-1) 5.0 g 而變為聚合物 (A-3) 6.9 g，除此以外，於與[合成例 13]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-15) 所表示的重複單元的聚合物 (A-15)。聚合物 (A-15) 的 Mw 為 3700，聚合物 (A-15) 中的炔丙基的導入率相對於所有羥基而為 87%。

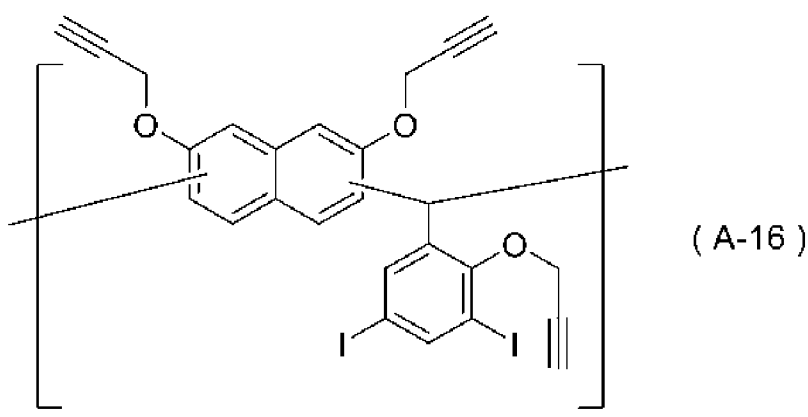
【0150】 [化 32]



【0151】 [合成例 16] (聚合物 (A-16) 的合成)

代替聚合物 (A-1) 5.0 g 而變為聚合物 (A-4) 6.9 g，除此以外，於與[合成例 13]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-16) 所表示的重複單元的聚合物 (A-16)。聚合物 (A-16) 的 Mw 為 4070，聚合物 (A-16) 中的炔丙基的導入率相對於所有羥基而為 76%。

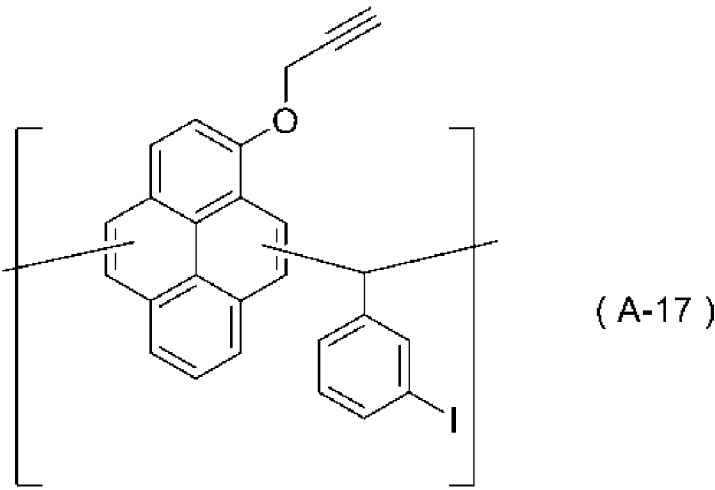
【0152】 [化 33]



【0153】 [合成例 17] (聚合物 (A-17) 的合成)

代替聚合物 (A-1) 5.0 g 而變為聚合物 (A-5) 5.8 g，除此以外，於與[合成例 13]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-17) 所表示的重複單元的聚合物 (A-17)。聚合物 (A-17) 的 Mw 為 3960，聚合物 (A-17) 中的炔丙基的導入率相對於所有羥基而為 71%。

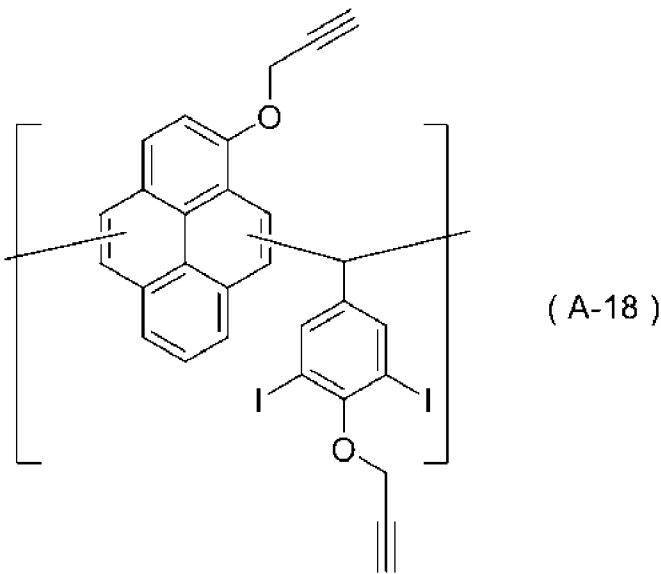
【0154】 [化 34]



【0155】 [合成例 18] (聚合物 (A-18) 的合成)

代替聚合物 (A-1) 5.0 g 而變為聚合物 (A-6) 7.7 g，除此以外，於與[合成例 13]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-18) 所表示的重複單元的聚合物 (A-18)。聚合物 (A-18) 的 Mw 為 3835，聚合物 (A-18) 中的炔丙基的導入率相對於所有羥基而為 92%。

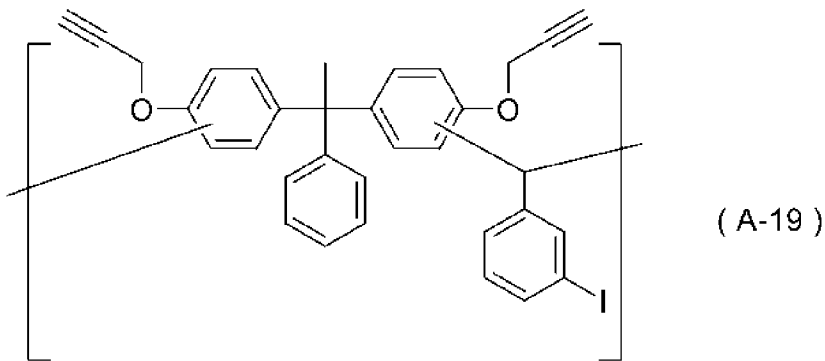
【0156】 [化 35]



【0157】 [合成例 19] (聚合物 (A-19) 的合成)

代替聚合物 (A-1) 5.0 g 而變為聚合物 (A-7) 6.8 g，除此以外，於與[合成例 13]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-19) 所表示的重複單元的聚合物 (A-19)。聚合物 (A-19) 的 Mw 為 4110，聚合物 (A-19) 中的炔丙基的導入率相對於所有羥基而為 78%。

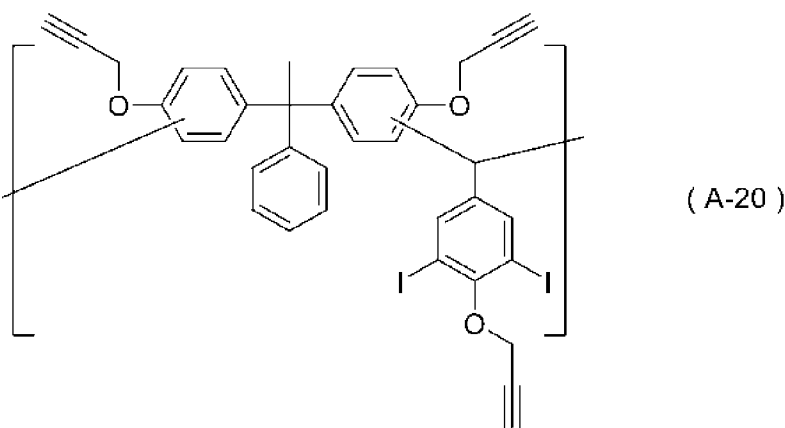
【0158】 [化 36]



【0159】 [合成例 20] (聚合物 (A-20) 的合成)

代替聚合物 (A-1) 5.0 g 而變為聚合物 (A-8) 8.7 g，除此以外，於與[合成例 13]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-20) 所表示的重複單元的聚合物 (A-20)。聚合物 (A-20) 的 Mw 為 2900，聚合物 (A-20) 中的炔丙基的導入率相對於所有羥基而為 90%。

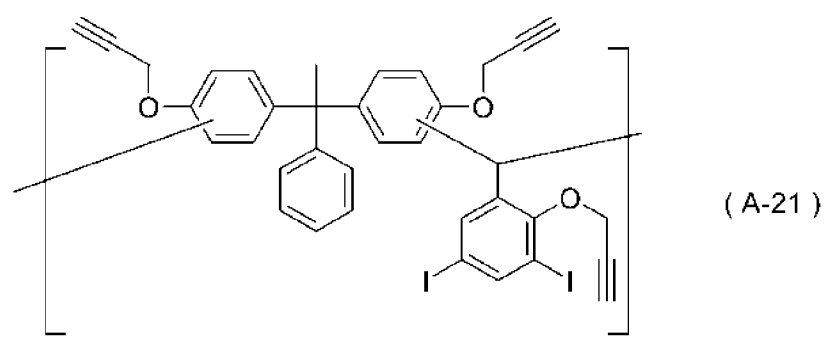
【0160】 [化 37]



【0161】 [合成例 21] (聚合物 (A-21) 的合成)

代替聚合物 (A-1) 5.0 g 而變為聚合物 (A-9) 8.7 g，除此以外，於與[合成例 13]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-21) 所表示的重複單元的聚合物 (A-21)。聚合物 (A-21) 的 Mw 為 3750，聚合物 (A-21) 中的炔丙基的導入率相對於所有羥基而為 81%。

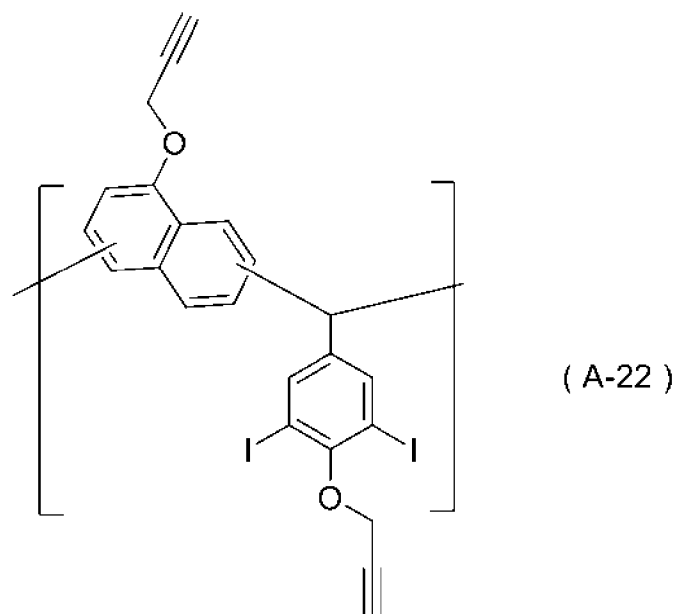
【0162】 [化 38]



【0163】 [合成例 22] (聚合物 (A-22) 的合成)

代替聚合物 (A-1) 5.0 g 而變為聚合物 (A-10) 6.7 g , 除此以外 , 於與[合成例 13]相同的條件下進行反應 , 藉此獲得具有下述式 (A-22) 所表示的重複單元的聚合物 (A-22) 。 聚合物 (A-22) 的 Mw 為 4290 , 聚合物 (A-22) 中的炔丙基的導入率相對於所有羟基而為 70% 。

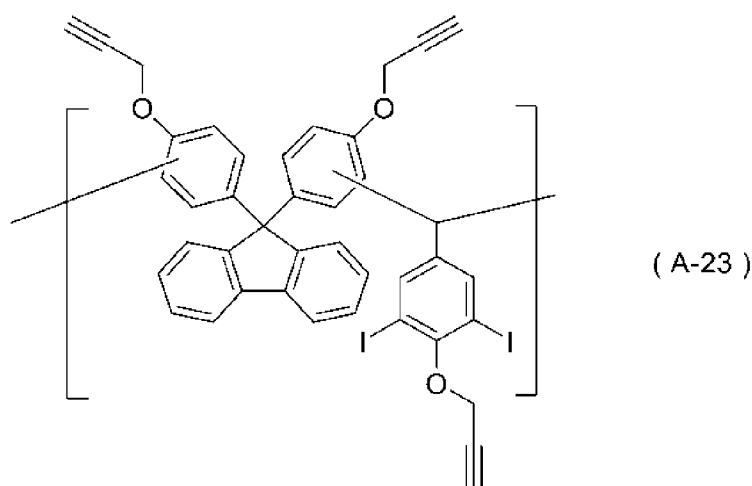
【0164】 [化 39]



【0165】 [合成例 23] (聚合物 (A-23) 的合成)

代替聚合物 (A-1) 5.0 g 而變為聚合物 (A-11) 9.5 g，除此以外，於與[合成例 13]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-23) 所表示的重複單元的聚合物 (A-23)。聚合物 (A-23) 的 M_w 為 4300，聚合物 (A-23) 中的炔丙基的導入率相對於所有羟基而為 74%。

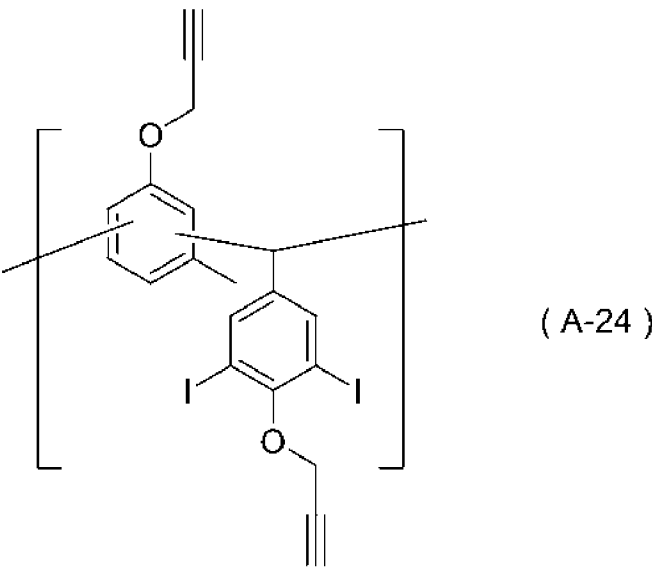
【0166】 [化 40]



【0167】 [合成例 24] (聚合物 (A-24) 的合成)

代替聚合物 (A-1) 5.0 g 而變為聚合物 (A-12) 6.2 g，除此以外，於與[合成例 13]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-24) 所表示的重複單元的聚合物 (A-24)。聚合物 (A-24) 的 M_w 為 2290，聚合物 (A-24) 中的炔丙基的導入率相對於所有羟基而為 77%。

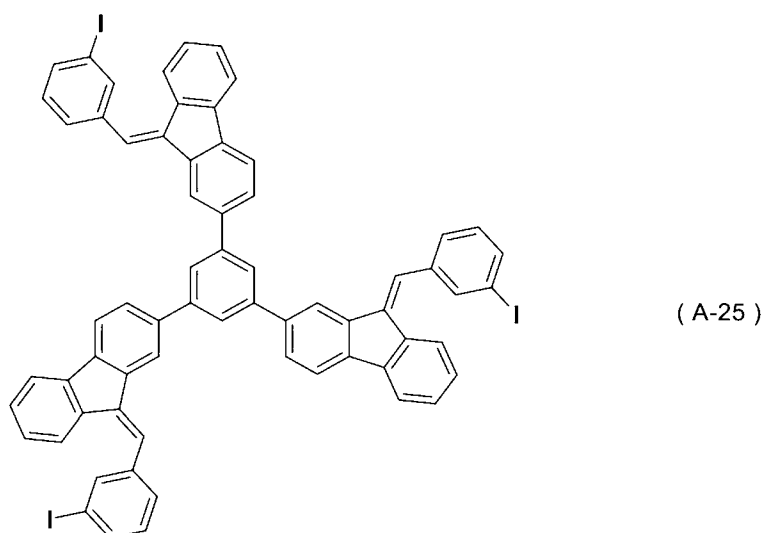
【0168】 [化 41]



【0169】 [合成例 25] (化合物 (A-25) 的合成)

於氮氣環境下，向反應容器中加入 1,3,5-苯三基三-9H-蒾 10.0 g、3-碘苯甲醛 22.7 g 及四氫呋喃 140.0 g，使該些懸浮。加入 25% 氫氧化四甲基銨 46.0 g 及溴化四丁基銨 1.7 g，於 60℃ 下反應 4 小時。反應結束後，加入甲基異丁基酮 300.0 g 與 5% 草酸水溶液 200.0 g 而將有機相分離。利用水對有機相進行數次清洗後，對所獲得的有機相利用蒸發器進行濃縮，並滴加至甲醇 300 g 中而獲得沈澱物。藉由抽吸過濾來回收沈澱物，利用甲醇 50.0 g 清洗數次。其後，於真空乾燥機內以 60℃ 乾燥 12 小時，藉此獲得下述式 (A-25) 所表示的化合物 (A-25)。

【0170】 [化 42]

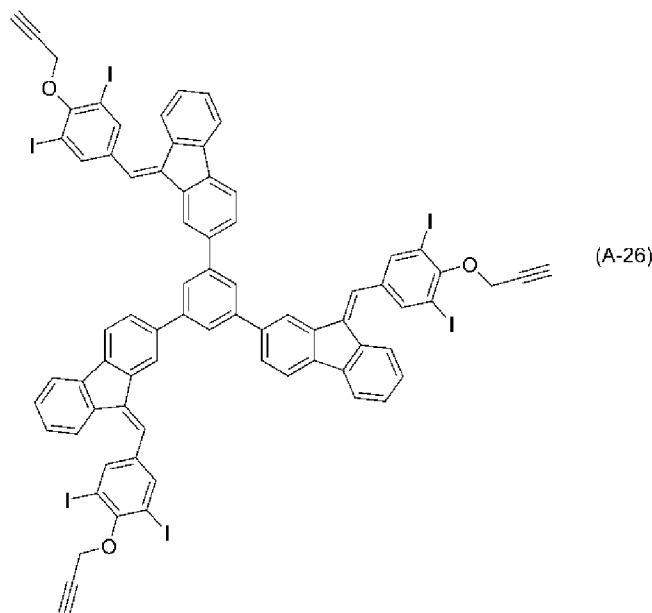


【0171】 [合成例 26] (化合物 (A-26) 的合成)

於氮氣環境下，向反應容器中加入 1,3,5-苯三基三-9H-芴 10.0 g、3,5-二碘-4-羥基苯甲醛 36.7 g 及四氫呋喃 180.0 g，使該些懸浮。加入 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯 2.6 g，於 100℃ 下反應 8 小時。反應結束後，加入甲基異丁基酮 300.0 g 與 5%草酸水溶液 200.0 g 而將有機相分離。利用水對有機相進行數次清洗後，對所獲得的有機相利用蒸發器進行濃縮，並滴加至甲醇 300 g 中而獲得沈澱物。藉由抽吸過濾來回收沈澱物，利用甲醇 50.0 g 清洗數次。其後，於真空乾燥機內以 60℃ 乾燥 12 小時。向所獲得的化合物 10.0 g 中加入甲基異丁基酮 50.0 g、甲醇 20.0 g、氫氧化四甲基銨 (25%水溶液) 7.3 g，於室溫下攪拌數分鐘。添加 3-溴丙炔 2.4 g，自室溫加熱至 40℃ 並反應 4 小時。反應結束後，將反應溶液移至分液漏斗中，加入甲基異丁基酮 200 g 與 5%草酸水溶液 200 g 而將有機相分離。利用水對有機相進行數次清洗後，對所獲得的有機

相利用蒸發器進行濃縮，並滴加至甲醇 300 g 中而獲得沈澱物。藉由抽吸過濾來回收沈澱物，利用甲醇 50 g 清洗數次。其後，於真空乾燥機內以 60℃ 乾燥 12 小時，藉此獲得下述式 (A-26) 所表示的化合物 (A-26)。化合物 (A-26) 中的炔丙基的導入率相對於所有羥基而為 82%。

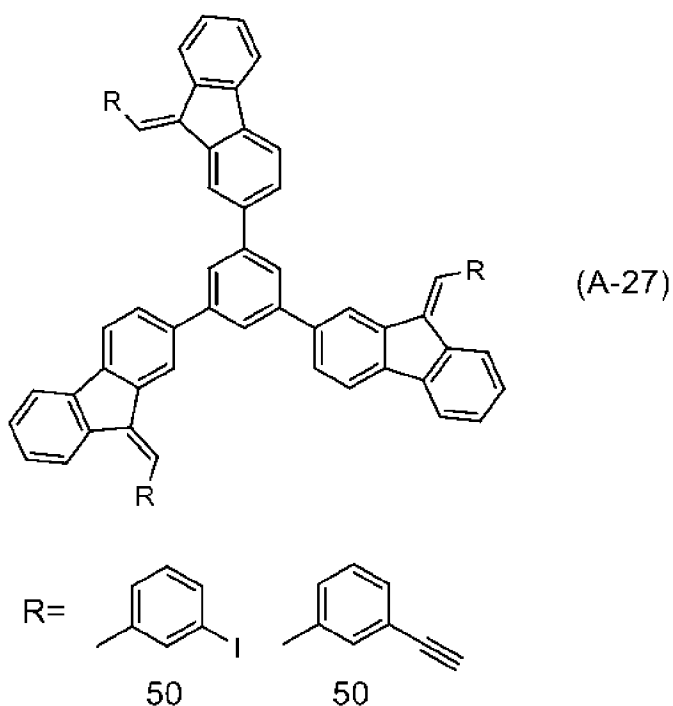
【0172】 [化 43]



【0173】 [合成例 27] (化合物 (A-27) 的合成)

代替 3-碘苯甲醛 22.7 g 而變為 3-碘苯甲醛 11.3 g 與 3-乙炔基苯甲醛 6.4 g 的混合物，除此以外，於與[合成例 25]相同的條件下進行反應，藉此獲得下述式 (A-27) 所表示的化合物 (A-27)。式中，附加到表示 R 的結構上的數字表示於化合物 (A-27) 中的莫耳比。

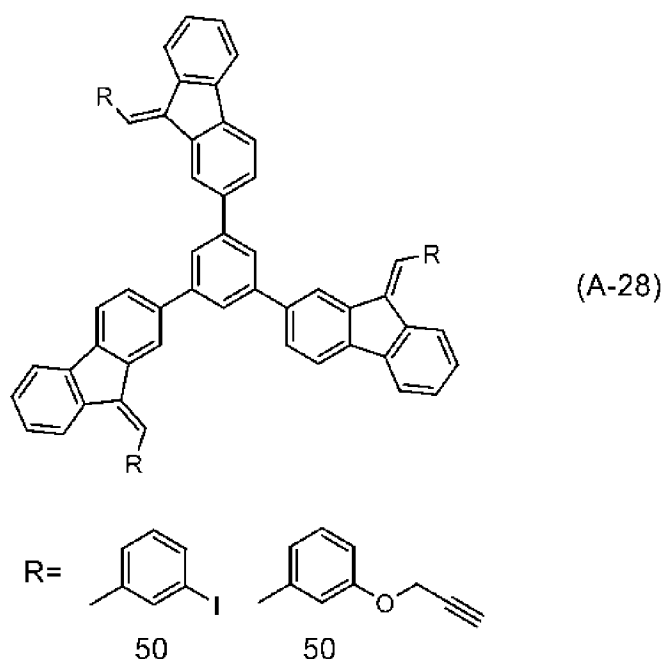
【0174】 [化 44]



【0175】 [合成例 28] (化合物 (A-28) 的合成)

代替 3,5-二碘-4-羟基苯甲醛 36.7 g 而變為 3-碘苯甲醛 11.3 g 與 3-羟基苯甲醛 6.0 g 的混合物，除此以外，於與[合成例 26]相同的條件下進行反應，藉此獲得下述式 (A-28) 所表示的化合物 (A-28)。式中，附加到表示 R 的結構上的數字表示於化合物 (A-28) 中的莫耳比。化合物 (A-28) 中的炔丙基的導入率相對於所有羟基而為 92%。

【0176】 [化 45]

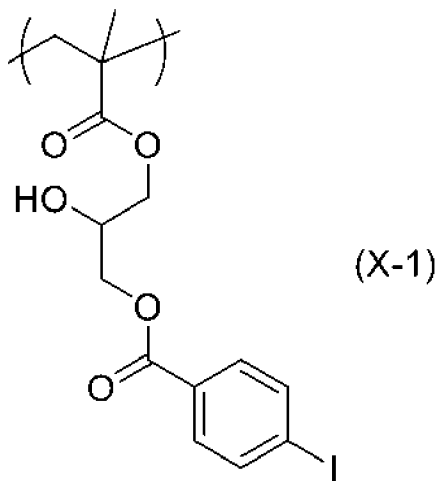


【0177】 [比較例] (聚合物 (X-1) 的合成)

於氮氣環境下，向反應容器中加入甲基丙烯酸縮水甘油酯 7.0 g、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)1.6 g 及甲基異丁基酮 2.0 g，並使該些均勻地溶解。其後，升溫至 80℃，加熱 6 小時，藉此進行反應。將所獲得的反應液滴加至己烷 120 g 中，獲得沈澱物。藉由抽吸過濾來回收沈澱物，利用己烷 50 g 清洗數次。其後，於真空乾燥機內以 60℃ 乾燥 12 小時，藉此獲得甲基丙烯酸縮水甘油酯的均聚物 ($M_w=2870$)。使所獲得的聚合物 5.0 g 溶解於甲基異丁基酮 20.0 g 中。加入 4-碘苯甲酸 11.3 g 及 25%氫氧化四甲基銨 2.6 g，於 80℃ 下反應 6 小時。反應結束後，加入甲基異丁基酮 100.0 g 與 5%草酸水溶液 100.0 g 而將有機相分離。利用水對有機相進行數次清洗後，對所獲得的有機相利用蒸發器進行濃縮，並滴加至己烷 100 g 中而獲得沈澱物。藉由抽吸過濾來回收沈澱物，利用己烷 50.0

g 清洗數次。其後，於真空乾燥機內以 60℃ 乾燥 12 小時，藉此獲得下述式 (X-1) 所表示的聚合物 (X-1)。聚合物 (X-1) 的 Mw 為 4420。

【0178】 [化 46]



【0179】 <組成物的製備>

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

【0180】 [[A]化合物]

實施例：所述聚合物 (A-1) ~ 聚合物 (A-24)、化合物 (A-25) ~ 化合物 (A-28)

比較例：所述聚合物 (X-1)

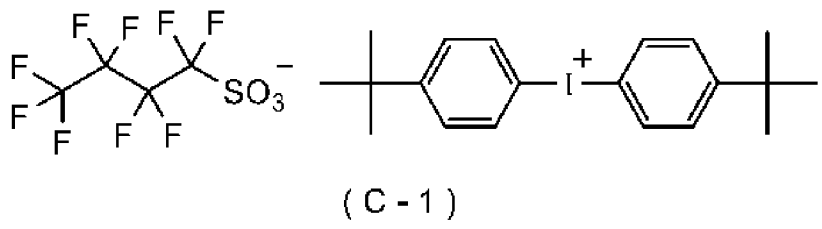
【0181】 [[B]溶媒]

B-1：丙二醇單甲醚乙酸酯

【0182】 [[C]酸產生劑]

C-1：下述式（C-1）所表示的化合物

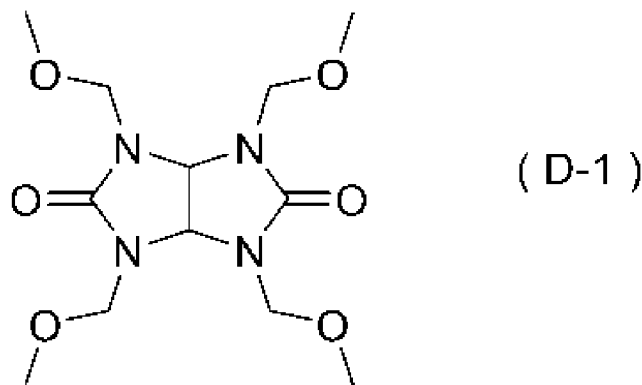
【0183】 [化 47]



【0184】 [[D]交聯劑]

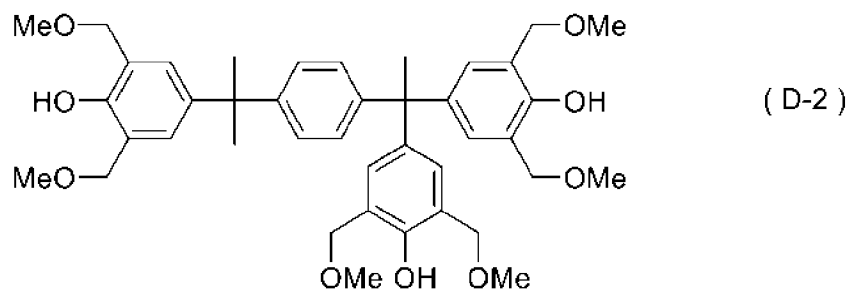
D-1：下述式（D-1）所表示的化合物

【0185】 [化 48]



【0186】 D-2：下述式（D-2）所表示的化合物

【0187】 [化 49]



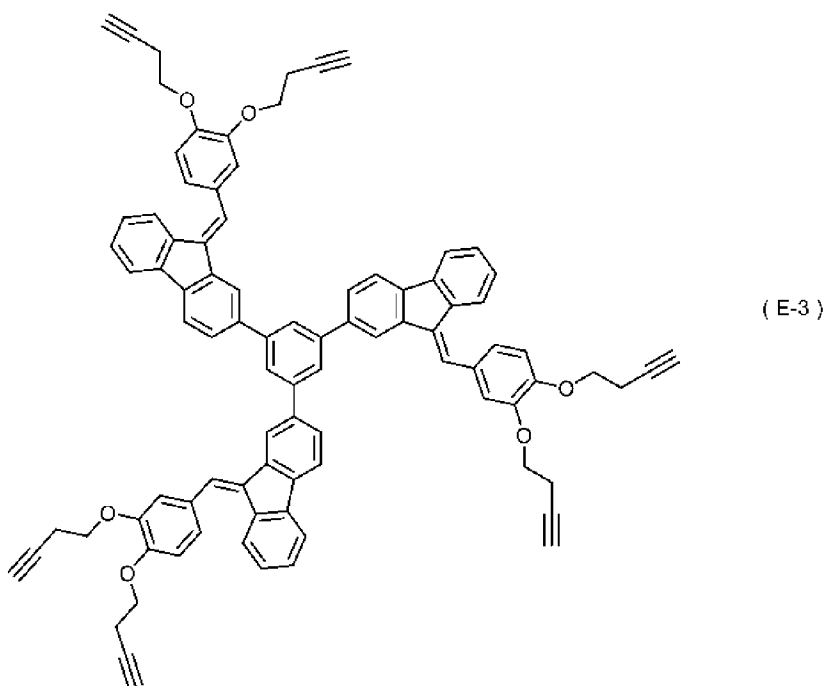
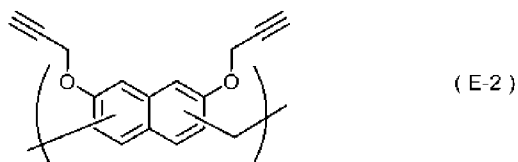
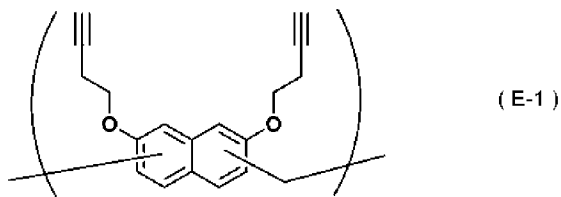
【0188】 [[E]其他成分]

E-1：具有下述式（E-1）所表示的重複單元的聚合物（ M_w ：1500）

E-2：具有下述式（E-2）所表示的重複單元的聚合物（ M_w ：1800）

E-3：下述式（E-3）所表示的化合物

【0189】 [化 50]



【0190】 [實施例 1-1]

將作為[A]化合物的 (A-1) 2 質量份、作為[C]酸產生劑的 (C-1) 0.05 質量份及作為[D]交聯劑的 (D-1) 0.05 質量份溶解於作為[B]溶媒的 (B-1) 97.9 質量份中。利用孔徑 0.45 μm 的聚四氟乙烯 (polytetrafluoroethylene, PTFE) 膜濾器對所獲得的溶液進行過濾，製備組成物 (J-1)。

【0191】 [實施例 1-2～實施例 1-30 及比較例 1-1]

除了使用下述表 1 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-30）及組成物（CJ-1）。
表 1 中的「[C]酸產生劑」及「[D]交聯劑」一列中的「-」表示未使用相符的成分。

【0192】 [表 1]

	組成物	[A]化合物		[B]溶媒		[C]酸產生劑		[D]交聯劑		[E]其他成分	
		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	1.5	B-1	98	C-1	0.05	D-1	0.05	E-1	0.5
實施例 1-2	J-2	A-1	1.5	B-1	98	C-1	0.05	D-2	0.05	E-2	0.5
實施例 1-3	J-3	A-1	1.5	B-1	98	-	-	D-2	0.05	E-3	0.5
實施例 1-4	J-4	A-2	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-2	0.05	-	-
實施例 1-5	J-5	A-3	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-2	0.05	-	-
實施例 1-6	J-6	A-4	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-2	0.05	-	-
實施例 1-7	J-7	A-5	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-1	0.05	-	-
實施例 1-8	J-8	A-6	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-2	0.05	-	-
實施例 1-9	J-9	A-7	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-2	0.05	-	-
實施例 1-10	J-10	A-8	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-1	0.05	-	-
實施例 1-11	J-11	A-9	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-2	0.05	-	-
實施例 1-12	J-12	A-10	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-2	0.05	-	-
實施例 1-13	J-13	A-11	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-14	J-14	A-12	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-15	J-15	A-13	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-16	J-16	A-14	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-17	J-17	A-15	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-18	J-18	A-16	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-19	J-19	A-17	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-20	J-20	A-18	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-21	J-21	A-19	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-22	J-22	A-20	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-23	J-23	A-21	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-24	J-24	A-22	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-25	J-25	A-23	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-26	J-26	A-24	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-27	J-27	A-25	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-28	J-28	A-26	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-29	J-29	A-27	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-30	J-30	A-28	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
比較例 1-1	CJ-1	X-1	2	B-1	98	C-1	0.05	D-1	0.05	-	-

【0193】 <評價>

使用所述製備的抗蝕劑底層膜形成用組成物，並藉由以下方法來對抗蝕劑圖案的矩形性進行評價。將評價結果示於下述表 2 中。

【0194】 <抗蝕劑組成物 (R-1) 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 質量份加以混合，利用孔徑 0.2 μm 的聚四氟乙烯 (PTFE) 膜濾器對所獲得的溶液進行過濾。

【0195】 [抗蝕劑圖案矩形性 (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，藉此形成平均厚度為 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，藉此形成平均厚度為 20 nm 的含矽膜。於所述形成的含矽膜上塗敷所述製備的抗蝕劑底層膜形成用組成物，於 250°C 下加

熱 60 秒鐘後，於 23℃ 下冷卻 30 秒鐘，藉此形成平均厚度為 5 nm 的抗蝕劑底層膜。於所述形成的抗蝕劑底層膜上塗敷抗蝕劑組成物 (R-1)，於 130℃ 下加熱 60 秒鐘後，於 23℃ 下冷卻 30 秒鐘，藉此形成平均厚度為 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 比 1 線與空間的遮罩))，對抗蝕劑膜照射極紫外線。照射極紫外線後，對基板於 110℃ 下進行 60 秒鐘加熱，繼而，於 23℃ 下冷卻 60 秒鐘。其後，使用 2.38 質量%的氫氧化四甲基銨水溶液 (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-tech) (股) 的「SU8220」)。關於抗蝕劑圖案矩形性，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)。

【0196】 [表 2]

	組成物	抗蝕劑圖案 矩形性
實施例 2-1	J-1	A
實施例 2-2	J-2	A
實施例 2-3	J-3	A
實施例 2-4	J-4	A
實施例 2-5	J-5	A
實施例 2-6	J-6	A
實施例 2-7	J-7	A
實施例 2-8	J-8	A
實施例 2-9	J-9	A
實施例 2-10	J-10	A
實施例 2-11	J-11	A
實施例 2-12	J-12	A
實施例 2-13	J-13	A
實施例 2-14	J-14	A
實施例 2-15	J-15	A
實施例 2-16	J-16	A
實施例 2-17	J-17	A
實施例 2-18	J-18	A
實施例 2-19	J-19	A
實施例 2-20	J-20	A
實施例 2-21	J-21	A
實施例 2-22	J-22	A
實施例 2-23	J-23	A
實施例 2-24	J-24	A
實施例 2-25	J-25	A
實施例 2-26	J-26	A
實施例 2-27	J-27	A
實施例 2-28	J-28	A
實施例 2-29	J-29	A
實施例 2-30	J-30	A
比較例 2-1	CJ-1	B

【0197】 < 評價 >

使用所述製備的抗蝕劑底層膜形成用組成物，並藉由以下方法來對抗蝕劑圖案的矩形性及蝕刻後的缺陷抑制性進行評價。將評價結果示於下述表 3 中。

【0198】 <抗蝕劑組成物 (R-2) 的製備>

【0199】 [化合物的合成]

藉由以下所示的順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，實施 2 小時的反應。對所析出的沈澱物進行濾取，利用 50 質量份的水清洗兩次後，進行乾燥而獲得化合物 (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)。

【0200】 將所述合成的化合物 (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 的聚四氟乙烯 (PTFE) 膜濾器進行過濾，製備抗蝕劑組成物 (R-2)。

【0201】 [抗蝕劑圖案矩形性 (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，藉此形成平均厚度為 100 nm 的有機底層膜。於該有機底層膜上塗敷所述製備的抗蝕劑底層膜形成用組成物，於 220°C 下加熱 60 秒鐘後，於 23°C 下冷卻 30 秒鐘，藉此形成平均厚度為 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)，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，藉此形成平均厚度為 35 nm 的抗蝕劑膜。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 25 nm 的 1 比 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。其後，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「SU8220」）。關於抗蝕劑圖案矩形性，將圖案的剖面形狀為矩形的情況評價為「A」（良好），將於圖案的剖面形狀中有下擺的情況評價為「B」（不良）。

【0202】[蝕刻後的缺陷抑制性]

使用蝕刻裝置（東京電子（Tokyo Electron）公司的「泰科拉斯（TACTRAS）」），於 $O_2=400$ sccm、PRESS.=25 MT、HF RF=400 W、LF RF=0 W、DCS=0 V、RDC=50% 條件下對形成有由所述抗蝕劑組成物（R-2）形成的抗蝕劑圖案的評價用基板進行處理，並將所述抗蝕劑圖案作為遮罩而獲得選擇性地去除了所述抗蝕劑底層膜的評價用基板。於所述評價用基板的圖案的觀察時使用掃描型電子顯微鏡（日立高新技術（Hitachi High-tech）（股）的「SU8220」）。關於蝕刻後的缺陷抑制性，在抗蝕劑底層膜圖案的剖面中，將選擇性地去除了抗蝕劑底層膜的部分中沒有殘渣（缺陷）的情況評價為

「A」(良好)，將有殘渣(缺陷)的情況評價為「B」(不良)。

[表 3]

	組成物	抗蝕劑圖案 矩形性	蝕刻後的 缺陷抑制性
實施例 3-1	J-1	A	A
實施例 3-2	J-2	A	A
實施例 3-3	J-3	A	A
實施例 3-4	J-4	A	A
實施例 3-5	J-5	A	A
實施例 3-6	J-6	A	A
實施例 3-7	J-7	A	A
實施例 3-8	J-8	A	A
實施例 3-9	J-9	A	A
實施例 3-10	J-10	A	A
實施例 3-11	J-11	A	A
實施例 3-12	J-12	A	A
實施例 3-13	J-13	A	A
實施例 3-14	J-14	A	A
實施例 3-15	J-15	A	A
實施例 3-16	J-16	A	A
實施例 3-17	J-17	A	A
實施例 3-18	J-18	A	A
實施例 3-19	J-19	A	A
實施例 3-20	J-20	A	A
實施例 3-21	J-21	A	A
實施例 3-22	J-22	A	A
實施例 3-23	J-23	A	A
實施例 3-24	J-24	A	A
實施例 3-25	J-25	A	A
實施例 3-26	J-26	A	A
實施例 3-27	J-27	A	A
實施例 3-28	J-28	A	A
實施例 3-29	J-29	A	A
實施例 3-30	J-30	A	A
比較例 3-1	CJ-1	B	B

【0203】 根據表 2 及表 3 的結果可知，與由比較例的抗蝕劑底層膜形成用組成物形成的抗蝕劑底層膜相比較，由實施例的抗蝕劑底層膜形成用組成物形成的抗蝕劑底層膜的抗蝕劑圖案矩形性及

蝕刻後的缺陷抑制性優異。

[產業上的可利用性]

【0204】 藉由本發明的抗蝕劑底層膜形成用組成物，可形成抗蝕劑圖案矩形性優異的膜。藉由本發明的半導體基板的製造方法，由於使用能夠形成抗蝕劑圖案矩形性優異的抗蝕劑底層膜的抗蝕劑底層膜形成用組成物，因此可有效率地製造半導體基板。因此，該些可較佳地用於料想今後將進一步進行微細化的半導體元件的製造等。

【符號說明】

【0205】

無

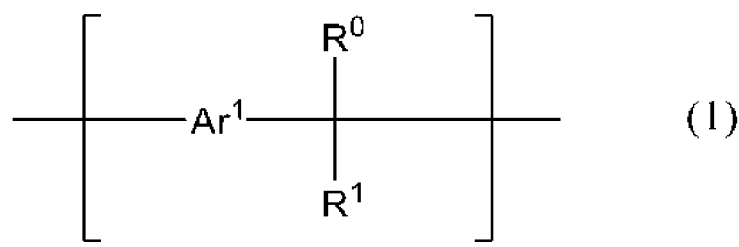
【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種抗蝕劑底層膜形成用組成物，為供於利用極紫外線的曝光的抗蝕劑膜的底層膜形成用組成物，包含：

具有碘原子的化合物、以及
溶媒，

所述具有碘原子的化合物為具有下述式（1）所表示的重複單元的聚合物、具有碘原子的分子量為 750 以上且 3000 以下的含芳香環的化合物或該些的組合，

所述具有碘原子的化合物於所述底層膜形成用組成物中的溶媒以外的成分中所佔的含有比例為 50 質量%以上，



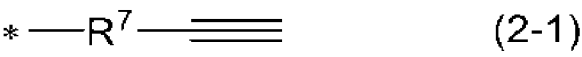
式（1）中，Ar¹為具有環元數 5～40 的芳香環的二價基；R⁰為氫原子或碳數 1～40 的一價有機基；R¹為碳數 1～40 的一價有機基；Ar¹、R⁰及 R¹的至少一個具有碘原子。

【請求項2】 如請求項 1 所述的抗蝕劑底層膜形成用組成物，其中所述 R¹ 具有環元數 5～40 的芳香環。

【請求項3】 如請求項 2 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的至少一個經碘原子取代。

【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，其中所述芳香環為選自由苯環、萘環、蔥環、蒽環、菲環、芘環、蒾環及茈環所組成的群組中的至少一個芳香族烴環。

【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，其中所述具有碘原子的化合物具有選自由羥基、下述式（2-1）所表示的基及下述式（2-2）所表示的基所組成的群組中的至少一個基，



式（2-1）及式（2-2）中， R^7 分別獨立地為碳數 1～20 的二價有機基或單鍵；*為與芳香環中的碳原子的鍵結鍵。

【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，用於形成含金屬的抗蝕劑膜的底層膜。

【請求項7】 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；

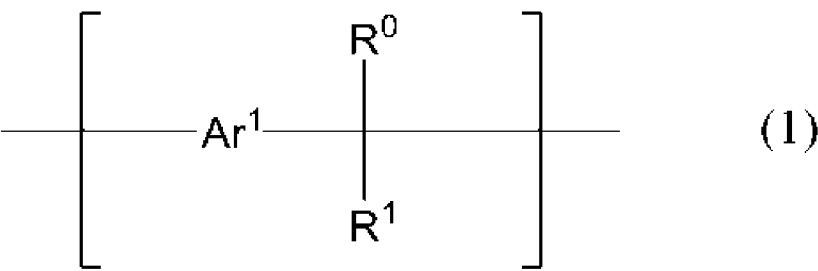
於藉由所述抗蝕劑底層膜形成用組成物塗敷步驟而形成的抗蝕劑底層膜上塗敷抗蝕劑膜形成用組成物的步驟；

利用極紫外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

至少對所述曝光後的抗蝕劑膜進行顯影的步驟，
所述抗蝕劑底層膜形成用組成物包含：
具有碘原子的化合物、以及
溶媒，

所述具有碘原子的化合物為具有下述式（1）所表示的重複單元的聚合物、具有碘原子的分子量為 750 以上且 3000 以下的含芳香環的化合物或該些的組合，

所述具有碘原子的化合物於所述底層膜形成用組成物中的溶媒以外的成分中所佔的含有比例為 50 質量%以上，



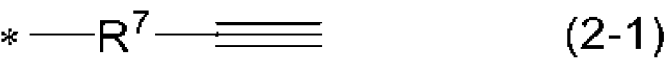
式（1）中，Ar¹ 為具有環元數 5～40 的芳香環的二價基；R⁰ 為氫原子或碳數 1～40 的一價有機基；R¹ 為碳數 1～40 的一價有機基；Ar¹、R⁰ 及 R¹ 的至少一個具有碘原子。

【請求項8】 如請求項 7 所述的半導體基板的製造方法，其中所述 R¹ 具有環元數 5～40 的芳香環。

【請求項9】 如請求項 8 所述的半導體基板的製造方法，其中所述芳香環的氫原子的至少一個經碘原子取代。

【請求項10】 如請求項 7 至 9 中任一項所述的半導體基板的製造方法，其中所述芳香環為選自由苯環、萘環、蒽環、茚環、菲環、芘環、蒾環及芘環所組成的群組中的至少一個芳香族烴環。

【請求項11】 如請求項 7 至 9 中任一項所述的半導體基板的製造方法，其中所述具有碘原子的化合物具有選自由羥基、下述式（2-1）所表示的基及下述式（2-2）所表示的基所組成的群組中的至少一個基，



式（2-1）及式（2-2）中， R^7 分別獨立地為碳數 1~20 的二價有機基或單鍵；*為與芳香環中的碳原子的鍵結鍵。

【請求項12】 如請求項 7 至 9 中任一項所述的半導體基板的製造方法，其中所述抗蝕劑膜含有金屬。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 抗蝕劑底層膜形成用組成物及半導體基板的製造方法

【技術領域】

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

【先前技術】

【0002】 於半導體元件的製造時，例如使用多層抗蝕劑製程，所述多層抗蝕劑製程是對介隔有機底層膜、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的製程。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(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。對此種 EUV 曝光下的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 2021/157551 號)。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]國際公開第 2021/157551 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】 於藉由極紫外線的曝光、顯影而形成的抗蝕劑圖案的線寬的微細化進展的過程中，要求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抗蝕劑圖案矩形性。

【0006】 本發明是基於以上般的情況而成，其目的在於提供一種於供於利用極紫外線的曝光時能夠形成抗蝕劑圖案矩形性優異的抗蝕劑底層膜的抗蝕劑底層膜形成用組成物及使用其的半導體基板的製造方法。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明於一實施形態中是有關於一種抗蝕劑底層膜形成用組成物，其為

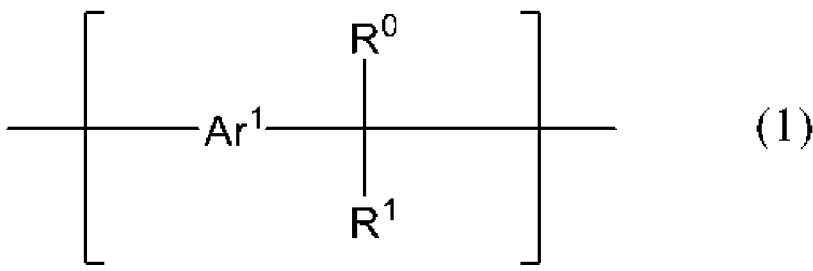
供於利用極紫外線的曝光的抗蝕劑膜的底層膜形成用組成物，包含：

具有碘原子的化合物（以下，亦稱為「[A]化合物」）、以及溶媒（以下，亦稱為「[B]溶媒」），

所述具有碘原子的化合物為具有下述式（1）所表示的重複單元的聚合物（以下，亦稱為「[A1]聚合物」）、具有碘原子的分子量為 750 以上且 3000 以下的含芳香環的化合物（以下，亦稱為「[A2]含芳香環的化合物」）或該些的組合，

所述具有碘原子的化合物於所述底層膜形成用組成物中的溶媒以外的成分中所佔的含有比例為 50 質量%以上。

[化 1]



（式（1）中，Ar¹ 為具有環元數 5～40 的芳香環的二價基；R⁰ 為氫原子或碳數 1～40 的一價有機基；R¹ 為碳數 1～40 的一價有機基；Ar¹、R⁰ 及 R¹ 的至少一個具有碘原子）

【0008】 本發明於另一實施形態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；

利用極紫外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

至少對所述曝光後的抗蝕劑膜進行顯影的步驟，

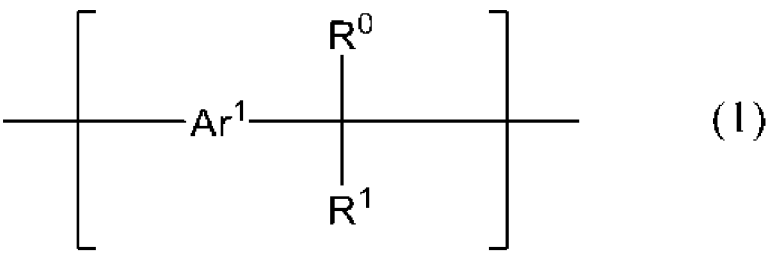
所述抗蝕劑底層膜形成用組成物包含：

具有碘原子的化合物、以及
溶媒，

所述具有碘原子的化合物為具有下述式（1）所表示的重複單元的聚合物、具有碘原子的分子量為 750 以上且 3000 以下的含芳香環的化合物或該些的組合，

所述具有碘原子的化合物於所述底層膜形成用組成物中的溶媒以外的成分中所佔的含有比例為 50 質量%以上。

[化 2]



（式（1）中，Ar¹為具有環元數 5～40 的芳香環的二價基；
R⁰為氫原子或碳數 1～40 的一價有機基；R¹為碳數 1～40 的一價有機基；Ar¹、R⁰及 R¹的至少一個具有碘原子）

[發明的效果]

【0009】 藉由該抗蝕劑底層膜形成用組成物，可形成抗蝕劑圖案矩形性優異的抗蝕劑底層膜。藉由該半導體基板的製造方法，由於使用能夠形成抗蝕劑圖案矩形性優異的抗蝕劑底層膜的抗蝕劑底層膜形成用組成物，因此可有效率地製造半導體基板。因此，

該些可較佳地用於料想今後將進一步進行微細化的半導體元件的製造等。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0010】 以下，對本發明的各實施形態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，於實施形態中較佳的態樣的組合亦較佳。

【0011】 《抗蝕劑底層膜形成用組成物》

該抗蝕劑底層膜形成用組成物（以下，亦簡稱為「組成物」）作為供於利用極紫外線的曝光的抗蝕劑膜的底層膜形成用組成物而使用，且含有[A]化合物以及[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】 以下，對該組成物所含有的各成分進行說明。

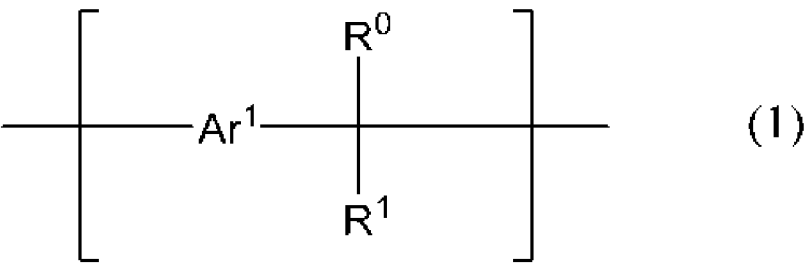
【0013】 <[A]化合物>

[A]化合物是具有碘原子的化合物，為[A1]聚合物、[A2]含芳香環的化合物（其中，將與[A1]聚合物相符的化合物除外）或該些的組合。[A1]聚合物及[A2]含芳香環的化合物分別可單獨使用一種或者將兩種以上組合使用。

【0014】 （[A1]聚合物）

作為[A]化合物的[A1]聚合物是具有下述式（1）所表示的重複單元的聚合物。[A1]聚合物亦可具有兩種以上的下述式（1）所表示的重複單元。

[化 3]



（式（1）中，Ar¹為具有環元數 5～40 的芳香環的二價基；R⁰為氫原子或碳數 1～40 的一價有機基；R¹為碳數 1～40 的一價有機基；Ar¹、R⁰及 R¹的至少一個具有碘原子）

【0015】 [A1]聚合物中，Ar¹、R⁰及 R¹的至少一個具有碘原子。較佳為 Ar¹及 R¹的至少一個具有碘原子，更佳為 R¹具有碘原子。雖然於主鏈部分及側鏈部分的任一者中均可獲得極紫外線的吸收效率高的碘原子所帶來的二次電子產生效率的提高效果（進而感度提高效果），但藉由在自由度高的側鏈部分導入碘原子，可進一步提高感度。

【0016】 所述式（1）中，作為 Ar¹中的環元數 5～40 的芳香環，例如可列舉：苯環、萘環、蒽環、蒾環、菲環、芘環、茚環、芘環、蒽環、蒾環等芳香族烴環、呋喃環、吡咯環、噻吩環、磷雜環戊二

烯（phosphole）環、吡唑環、噁唑環、異噁唑環、噻唑環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、噻嗪環、三嗪環等雜芳香環、或該些的組合等。所述芳香環較佳為選自由苯環、萘環、蔥環、茚環、菲環、芘環、蒽環及茈環所組成的群組中的至少一個芳香族烴環。

【0017】於本說明書中，所謂「環元數」，是指構成環的原子的數量。例如，聯苯環的環元數為 12，萘環的環元數為 10，菲環的環元數為 13。所謂「多環縮合芳香環」，是指多個芳香環以共有邊（鄰接的兩個碳原子間的鍵）的形式構成的多環性芳香族烴環。

【0018】所述式（1）中，作為 Ar^1 所表示的具有環元數 5~40 的芳香環的二價基，可較佳地列舉自所述 Ar^1 中的環元數 5~40 的芳香環或該芳香環與鏈狀結構的組合中去除兩個氫原子而成的基等。於組合芳香環的情況下，芳香環彼此除了縮合環結構以外，亦可利用單鍵進行鍵結。

【0019】作為鏈狀結構，可較佳地採用碳數 1~20 的鏈狀烴。作為碳數 1~20 的鏈狀烴，例如可列舉：甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、己烷、辛烷等。該些可為直鏈狀或分支狀的任一種。其中，較佳為碳數 1~8 的直鏈狀或分支狀的烷烴。

【0020】所述式（1）中，作為 R^0 及 R^1 所表示的碳數 1~40 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的含雜原子的基的基、所述烴基所具有的氫原子的一部分或全部經一價的含雜原子的基取代而成的基或該些的組合等。

【0021】 作為碳數 1～20 的一價烴基，例如可列舉：碳數 1～20 的一價鏈狀烴基、碳數 3～20 的一價脂環式烴基、碳數 6～20 的一價芳香族烴基或該些的組合等。

【0022】 於本說明書中，「烴基」中包含鏈狀烴基、脂環式烴基及芳香族烴基。該「烴基」中包含飽和烴基及不飽和烴基。所謂「鏈狀烴基」，是指不包含環結構而僅包含鏈狀結構的烴基，包含直鏈狀烴基及分支鏈狀烴基兩者。所謂「脂環式烴基」，是指作為環結構僅包含脂環結構而不包含芳香環結構的烴基，包含單環的脂環式烴基及多環的脂環式烴基兩者（其中，不需要僅包含脂環結構，亦可於其一部分包含鏈狀結構）。所謂「芳香族烴基」，是指作為環結構而包含芳香環結構的烴基（其中，不需要僅包含芳香環結構，亦可於其一部分包含脂環結構或鏈狀結構）。

【0023】 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。

【0024】 作為碳數 3～20 的一價脂環式烴基，例如可列舉：環丙基、環丁基、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。

【0025】 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、芘基等。

【0026】 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。

【0027】 作為二價的含雜原子的基，例如可列舉： $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CS}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 或將該些組合而成的基等。

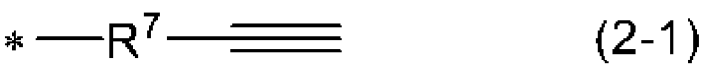
【0028】 作為一價的含雜原子的基，例如可列舉：羥基、氫硫基、氰基、硝基、鹵素原子等。

【0029】 所述 R^0 較佳為氫原子。

【0030】 所述 R^1 較佳為具有環元數 5~40 的芳香環。作為所述 R^1 中的環元數 5~40 的芳香環，可較佳地採用所述 Ar^1 中的環元數 5~40 的芳香環。該情況下，較佳為所述芳香環的氫原子的至少一個經碘原子取代。就該組成物的溶解性的方面而言，所述芳香環上的碘原子的數量較佳為 1~4 的整數，更佳為 1~3 的整數，進而佳為 1 或 2。

【0031】 [A1]聚合物較佳為具有選自由羥基、下述式 (2-1) 所表示的基及下述式 (2-2) 所表示的基所組成的群組中的至少一個基（以下，亦將下述式 (2-1) 所表示的基或下述式 (2-2) 所表示的基稱為「基 (α)」）。

[化 4]



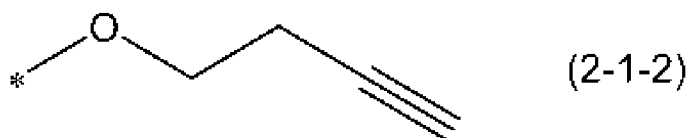
（式（2-1）及式（2-2）中， R^7 分別獨立地為碳數 1～20 的二價有機基或單鍵；*為與芳香環中的碳原子的鍵結鍵）

【0032】 所述式（2-1）及式（2-2）中，作為 R^7 所表示的碳數 1～20 的二價有機基，可較佳地採用自所述式（1）的 R^0 及 R^1 所表示的碳數 1～40 的一價有機基中的與碳數 1～20 對應的結構中去除一個氫原子而成的基。

【0033】 作為 R^7 ，較佳為甲烷二基、乙烷二基、伸苯基等碳數 1～10 的二價烴基、-O-或該些的組合，更佳為甲烷二基、或甲烷二基與-O-的組合。

【0034】 作為[A]化合物的[A1]聚合物具有所述式（2-1）所表示的基，該基較佳為由下述式（2-1-1）、下述式（2-1-2）表示。式中，*與所述式（2-1）為相同含義。

[化 5]

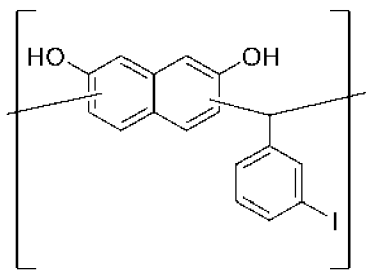


【0035】 所述式(1)的 Ar^1 、 R^0 及 R^1 中的至少一個較佳為具有羥基或所述基(α)。較佳為至少 Ar^1 及 R^1 中的至少一個具有羥基或基(α)。

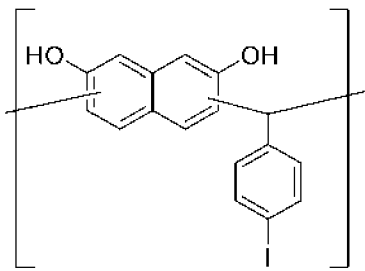
【0036】 Ar^1 、 R^0 及 R^1 亦可具有羥基及所述基(α)以外的取代基。作為取代基，例如可列舉：碳數 1~10 的一價鏈狀烴基、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子、甲氧基、乙氧基、丙氧基等烷氧基、苯氧基、萘氧基等芳氧基、甲氧基羰基、乙氧基羰基等烷氧基羰基、甲氧基羰氧基、乙氧基羰氧基等烷氧基羰氧基、甲醯基、乙醯基、丙醯基、丁醯基等醯基、氰基、硝基、羧基等。

【0037】 作為所述式(1)所表示的重複單元，例如可列舉下述式(1-1)~式(1-32)所表示的重複單元等。

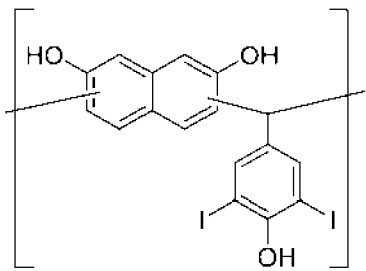
【0038】 [化 6]



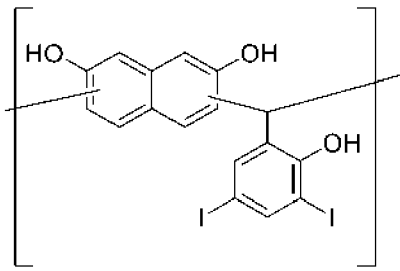
(1-1)



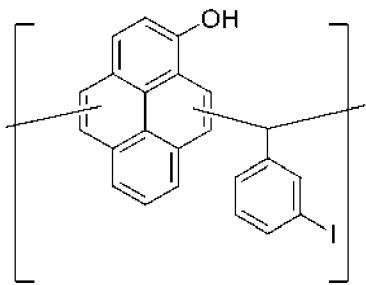
(1-2)



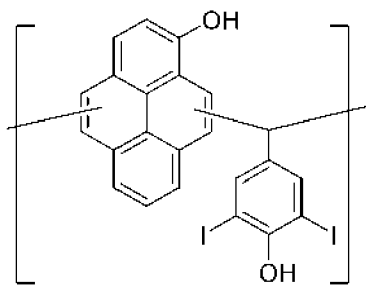
(1-3)



(1-4)

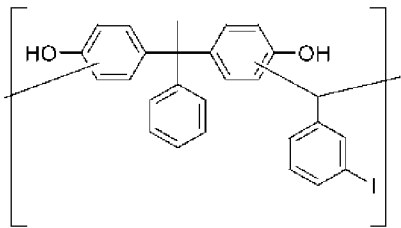


(1-5)

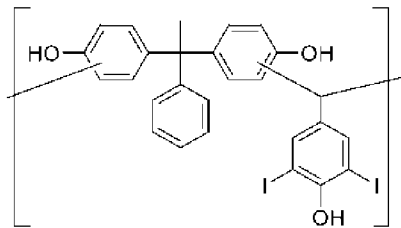


(1-6)

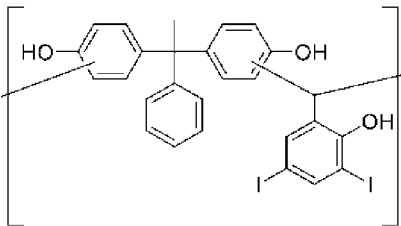
【0039】 [化 7]



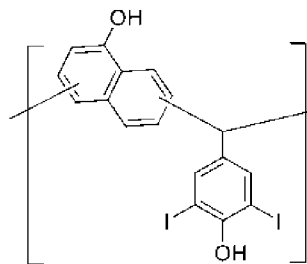
(1-7)



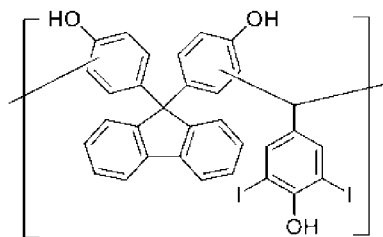
(1-8)



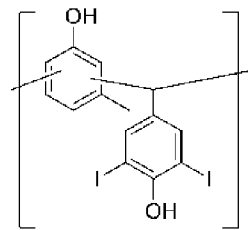
(1-9)



(1-10)

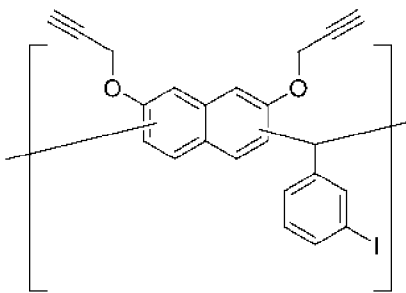


(1-11)

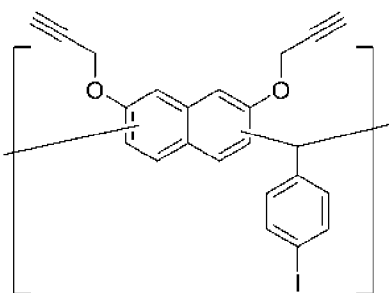


(1-12)

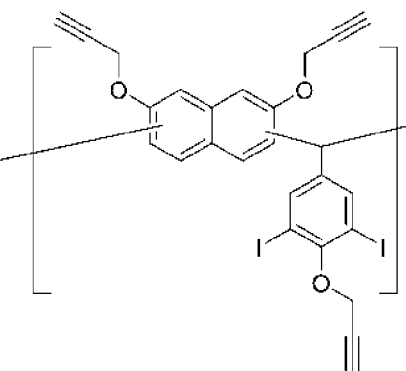
【0040】 [化 8]



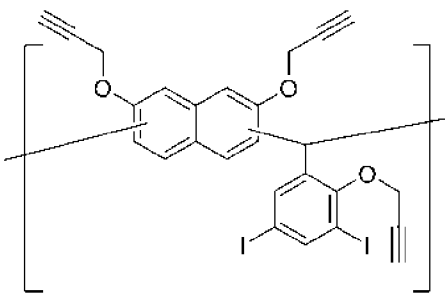
(1-13)



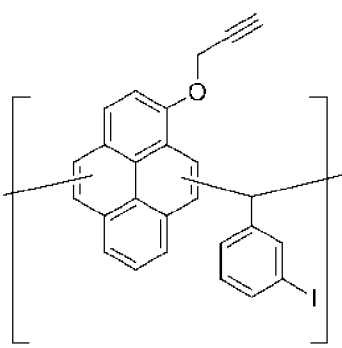
(1-14)



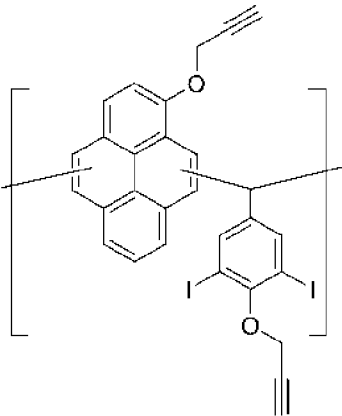
(1-15)



(1-16)

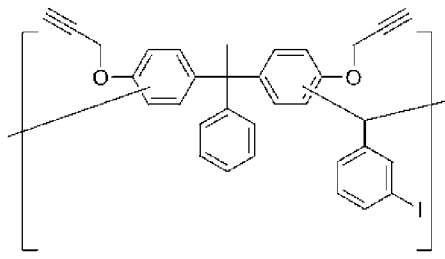


(1-17)

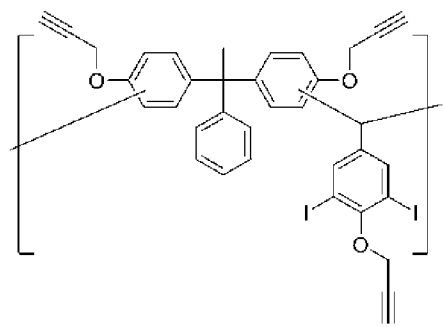


(1-18)

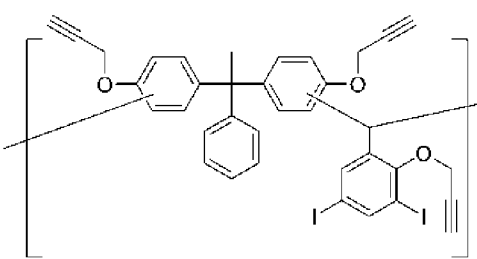
【0041】 [化 9]



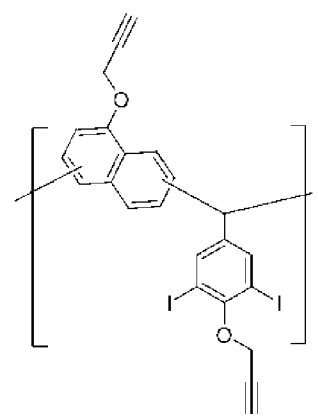
(1-19)



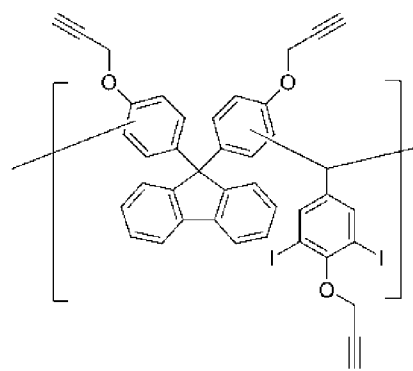
(1-20)



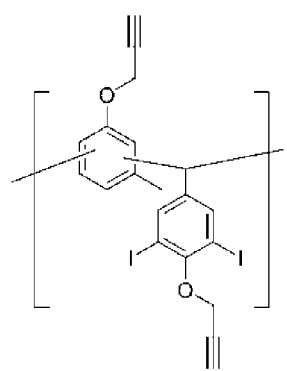
(1-21)



(1-22)

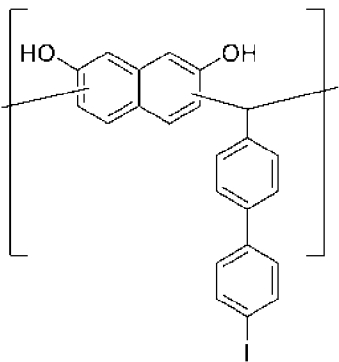


(1-23)

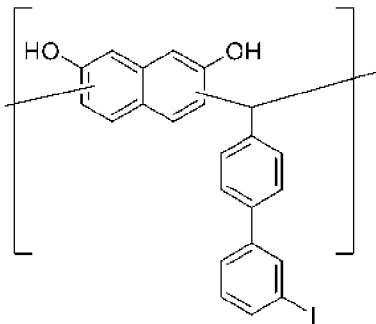


(1-24)

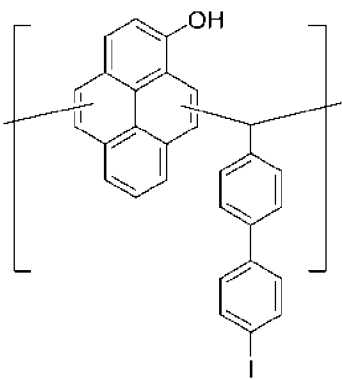
【0042】 [化 10]



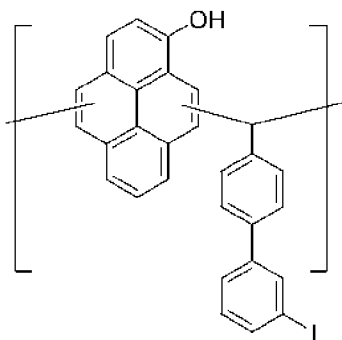
(1-25)



(1-26)

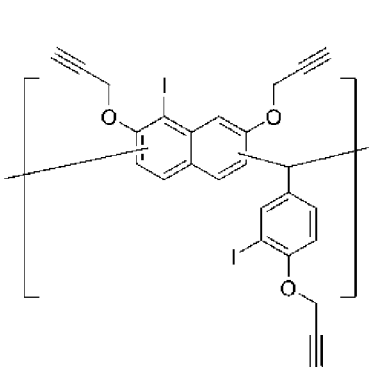


(1-27)

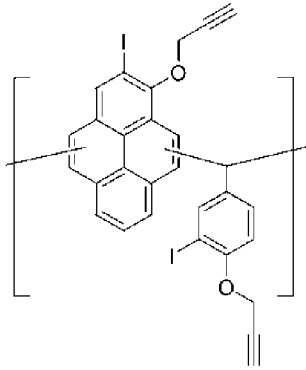


(1-28)

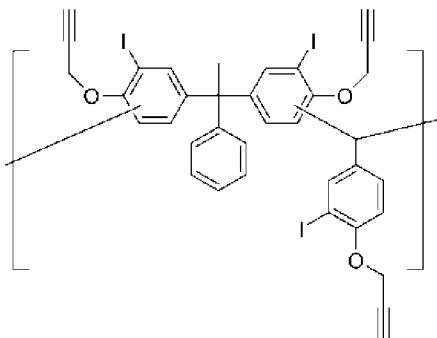
【0043】 [化 11]



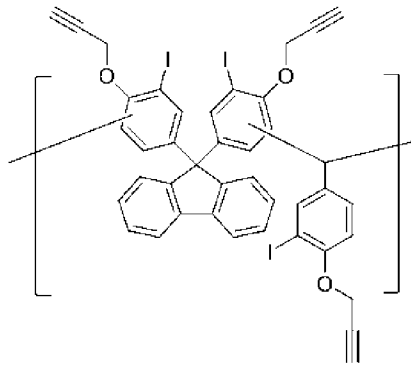
(1-29)



(1-30)



(1-31)



(1-32)

【0044】 其中，較佳為所述式（1-1）～式（1-24）所表示的重複單元。

【0045】 作為[A1]聚合物的重量平均分子量的下限，較佳為 500，更佳為 1000，進而佳為 1500。作為所述分子量的上限，較佳為 10000，更佳為 7000，進而佳為 5000。再者，重量平均分子量的測定方法是依據實施例的記載。

【0046】 （[A1]聚合物的製造方法）

關於[A1]聚合物，代表性而言可藉由作為提供所述式（1）的 Ar¹ 的具有酚性羥基的前驅物的芳香環化合物、與作為提供所述式（1）的 R⁰ 及 R¹ 的前驅物的醛衍生物的酸加成縮合來製造。進而，

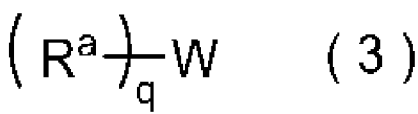
可藉由與所述式（2-1）或式（2-2）所表示的基（ α ）對應的針對鹵化烴的由酚性羥基引起的親核取代反應，而製造導入了基（ α ）作為取代基的[A1]聚合物。作為酸觸媒，並無特別限定，可使用公知的無機酸及有機酸。反應後，經過分離、精製、乾燥等而可獲得[A1]聚合物。作為反應溶媒，可較佳地採用後述的[B]溶媒。

【0047】（[A2]含芳香環的化合物）

[A2]含芳香環的化合物只要是具有碘原子且分子量為 750 以上且 3000 以下的化合物，則並無特別限定（其中，將與[A1]聚合物相符的化合物除外）。作為[A2]含芳香環的化合物的分子量的下限，較佳為 750，更佳為 950，進而佳為 1050。作為所述分子量的上限，較佳為 3000，更佳為 2500，進而佳為 2000。

【0048】 [A2]含芳香環的化合物較佳為下述式（3）所表示的化合物。

[化 12]



（所述式（3）中，

W 為包含經取代或未經取代的環元數 5～60 的芳香環的 q 價的基；

R^a 為包含環元數 5～40 的芳香環的一價基；

q 為 1~10 的整數；於 q 為 2 以上的情況下，多個 R^a 相互相同或不同；

W 及一個或多個 R^a 中的至少一個具有碘原子)

【0049】 所述式 (3) 中，較佳為一個或多個 R^a 具有碘原子，更佳為多個 R^a 中的至少一個具有碘原子，進而佳為多個 R^a 全部具有碘原子。

【0050】 作為所述 W 中的環元數 5~60 的芳香環，可較佳地採用將所述式 (1) 的 Ar^1 中的環元數 5~40 的芳香環擴張至環元數 60 而成的芳香環。作為 W 所表示的包含經取代或未經取代的環元數 5~60 的芳香環的 q 價的基，可列舉自所述環元數 5~60 的芳香環中去除 q 個氫原子而成的基。作為 W 具有取代基時的取代基，可較佳地採用羥基、所述基 (α) 及作為該些以外的取代基而列舉的所述取代基。

【0051】 所述 W 的芳香環較佳為選自由苯環、萘環、蒽環、甾環、菲環、芘環、茚環、芫環及蒽環所組成的群組中的至少一個芳香族烴環。

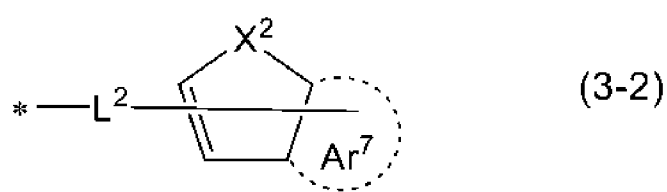
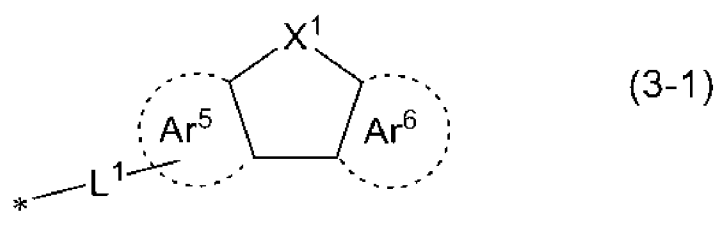
【0052】 於所述 W 具有碘原子的情況下，較佳為所述 W 中的芳香環的氫原子的至少一個經碘原子取代。

【0053】 作為所述 R^a 中的環元數 5~40 的芳香環，可較佳地採用所述式 (1) 的 Ar^1 中的環元數 5~40 的芳香環。作為 R^a 所表示的包含環元數 5~40 的芳香環的一價基，可列舉自所述環元數 5~40 的芳香環中去除一個氫原子而成的基。所述 R^a 的芳香環較佳為選

自由苯環、萘環、蔥環、甾環、菲環、芘環、蒽環及蒽環所組成的群組中的至少一個芳香族烴環。作為 R^a 具有取代基時的取代基，可較佳地採用羥基、所述基（ α ）及作為該些以外的取代基而列舉的所述取代基。

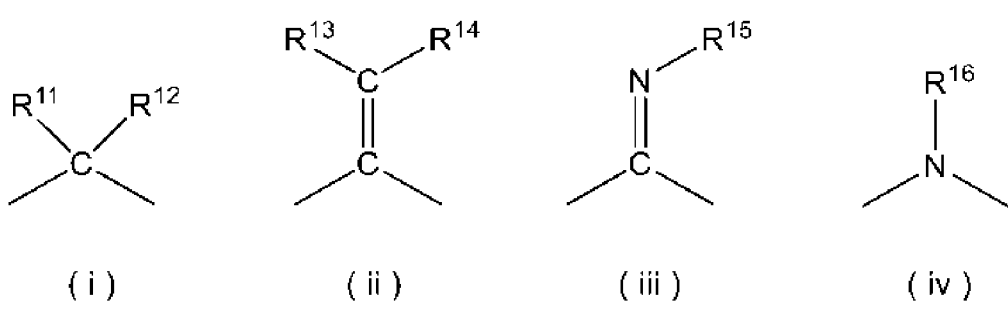
【0054】 所述 R^a 較佳為下述式（3-1）或式（3-2）所表示的基。

[化 13]



（式（3-1）及式（3-2）中， X^1 及 X^2 分別獨立地為下述式（i）、式（ii）、式（iii）或式（iv）所表示的基； Ar^5 、 Ar^6 及 Ar^7 分別獨立地為與所述式（3-1）及式（3-2）中的鄰接的兩個碳原子一起形成縮合環結構的經取代或未經取代的環元數 6~20 的芳香環； L^1 及 L^2 分別獨立地為單鍵或具有芳香環的二價有機基；*為與所述式（3）的 W 中的碳原子的鍵結鍵）

[化 14]



(式 (i) 中， R^{11} 及 R^{12} 分別獨立地為氫原子或碳數 1~20 的一價有機基； R^{11} 及 R^{12} 中的至少一個具有碘原子；

式 (ii) 中， R^{13} 為氫原子或碳數 1~20 的一價有機基； R^{14} 為碳數 1~20 的一價有機基； R^{13} 及 R^{14} 中的至少一個具有碘原子；

式 (iii) 中， R^{15} 為具有碘原子的碳數 1~20 的一價有機基；

式 (iv) 中， R^{16} 為氫原子或具有碘原子的碳數 1~20 的一價有機基)

【0055】 所述式 (3-1) 及式 (3-2) 中， Ar^5 、 Ar^6 及 Ar^7 (以下，有時亦表述為「 $Ar^5 \sim Ar^7$ 」)分別獨立地為與所述式(3-1)及式(3-2)中的鄰接的兩個碳原子一起形成縮合環結構的經取代或未經取代的環元數 6~20 的芳香環。作為 $Ar^5 \sim Ar^7$ 中的環元數 6~20 的芳香環，可較佳地採用所述式 (1) 的 Ar^1 中的環元數 5~40 的芳香環中的與環元數 6~20 對應的芳香環。

【0056】 作為 $Ar^5 \sim Ar^7$ 具有取代基時的取代基，可較佳地採用羥基、所述基 (α) 及作為該些以外的取代基而列舉的所述取代基。

【0057】 所述式 (i)、式 (ii)、式 (iii) 及式 (iv) 中，作為 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及 R^{16} (以下，有時亦表述為「 $R^{11} \sim R^{16}$ 」)所

表示的碳數 1~20 的一價有機基，可列舉所述式 (1) 的 R^0 及 R^1 所表示的碳數 1~40 的一價有機基中的與碳數 1~20 對應的基。

【0058】 較佳為所述式 (i) 中的 R^{11} 及 R^{12} 中的至少一個、所述式 (ii) 中的 R^{13} 及 R^{14} 中的至少一個、所述式 (iii) 中的 R^{15} 以及所述式 (iv) 中的 R^{16} 分別具有環元數 5~40 的芳香環。作為所述環元數 5~40 的芳香環，可較佳地採用所述式 (1) 的 Ar^1 中的環元數 5~40 的芳香環。該情況下，較佳為所述芳香環的氫原子的至少一個經碘原子取代。所述芳香環上的碘原子的數量較佳為 1~4 的整數，更佳為 1~3 的整數，進而佳為 1 或 2。

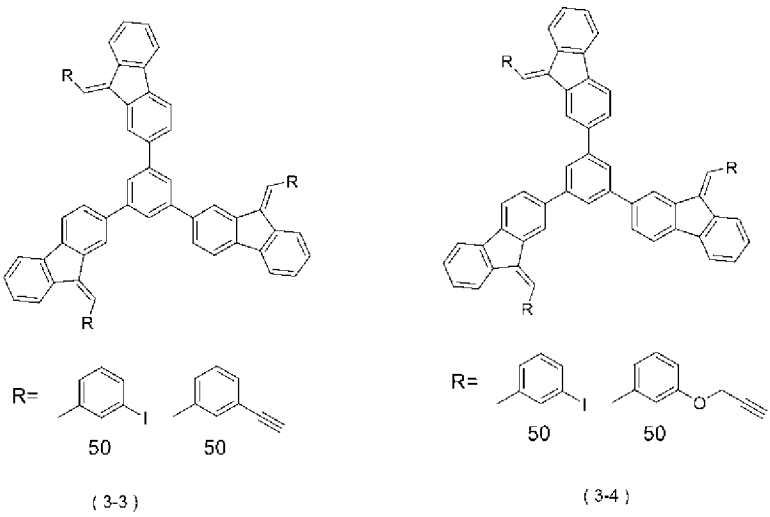
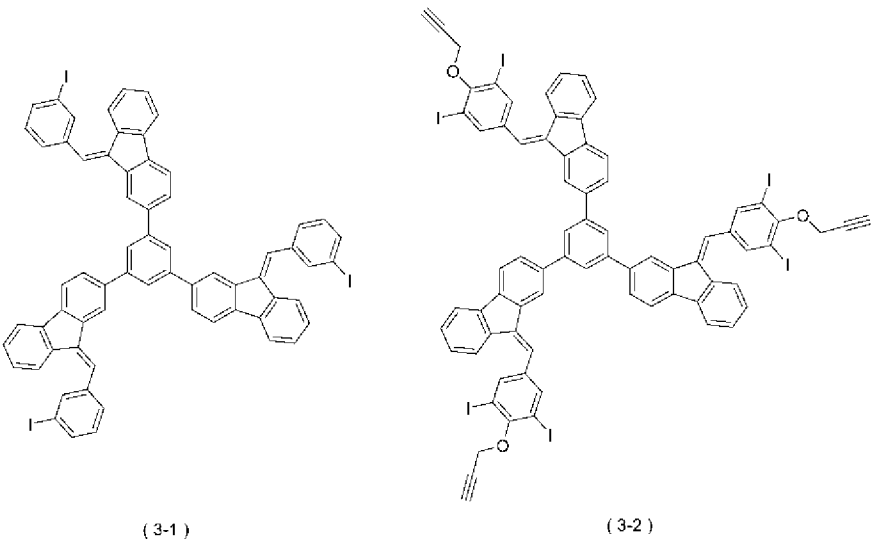
【0059】 所述式 (3-1) 及式 (3-2) 中，作為 L^1 及 L^2 中的具有芳香環的二價有機基，可較佳地列舉自所述式 (1) 的 Ar^1 中的環元數 5~40 的芳香環中去除兩個氫原子而成的經取代或未經取代的基（以下，亦稱為「基 (β)」)。作為 L^1 及 L^2 所表示的具有芳香環的二價有機基，亦可為將該基 (β) 與自所述 $R^{11} \sim R^{16}$ 所表示的碳數 1~20 的一價有機基中去除一個氫原子而成的基加以組合後的基。作為 L^1 及 L^2 所表示的具有芳香環的二價有機基，較佳為經取代或未經取代的環元數 6~12 的芳二基、經取代或未經取代的碳數 2~10 的烯二基、碳數 2~10 的炔二基或該些的組合，更佳為苯二基、萘二基、乙烯二基、乙炔二基或該些的組合，進而佳為苯二基或苯二基與乙炔二基的組合。

【0060】 所述式 (3-1) 及式 (3-2) 中， L^1 及 L^2 較佳為單鍵。

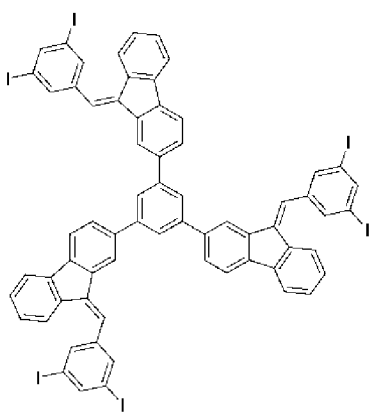
【0061】 作為[A2]含芳香環的化合物，例如可列舉下述式 (3-1)

～式（3-9）所表示的化合物等。式中，附加到表示 R 的結構上的數字表示於[A2]含芳香環的化合物中的莫耳比。

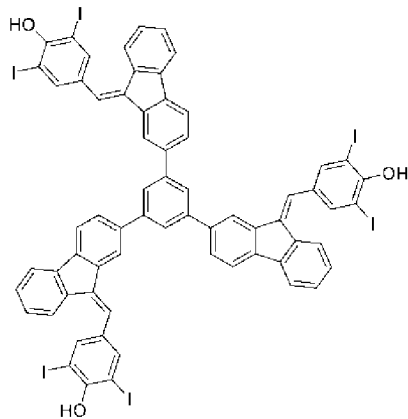
【0062】 [化 15]



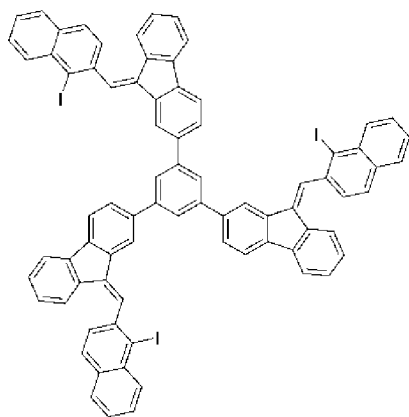
【0063】 [化 16]



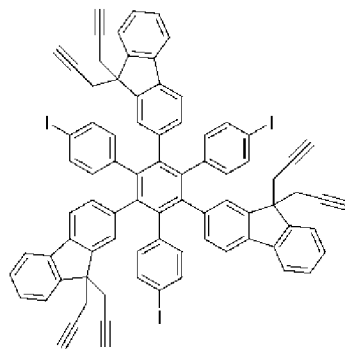
(3-5)



(3-6)

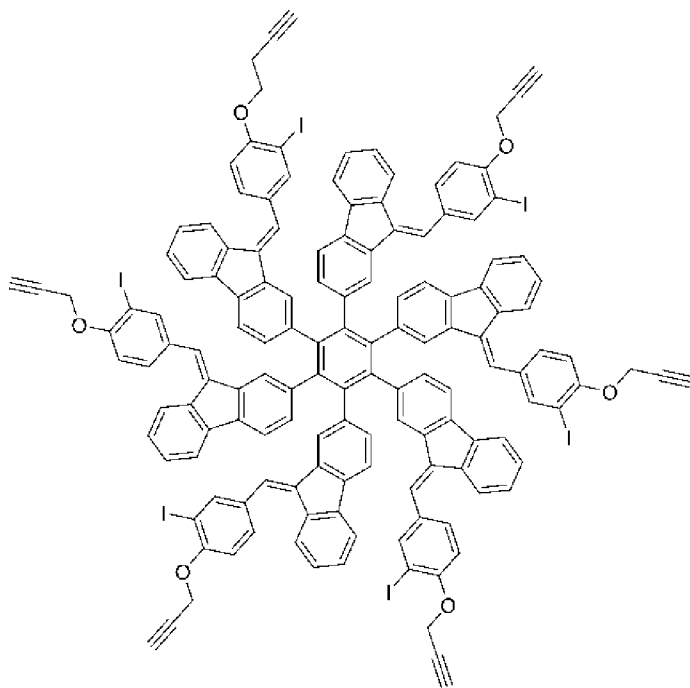


(3-7)



(3-8)

【0064】 [化 17]



(3-9)

【0065】 作為[A2]含芳香環的化合物的合成方法，代表性而言，可藉由如下方式來合成：作為起始原料，例如準備萘的酮或炔烴取代體，於觸媒等的存在下使酮部分或炔烴部分的環化反應進行。對於其他結構，亦可藉由適宜選擇起始原料或酮體的結構等來合成。

【0066】 [A]化合物於所述抗蝕劑底層膜形成用組成物中的溶媒以外的成分中所佔的含有比例為 50 質量%以上。作為所述含有比例的下限，較佳為 60 質量%，更佳為 70 質量%，進而佳為 80 質量%，特佳為 90 質量%。作為所述含有比例的上限，較佳為 100 質量%（即，抗蝕劑底層膜形成用組成物除了含有溶媒以外僅含有[A]化合物）。於抗蝕劑底層膜形成用組成物含有任意成分的情況

下，作為所述含有比例的上限，較佳為 99 質量%，更佳為 98 質量%。

【0067】 作為該組成物中的[A]化合物的含有比例的下限，於[A]化合物及[B]溶媒的合計質量中較佳為 0.01 質量%，更佳為 0.05 質量%，進而佳為 0.1 質量%，特佳為 0.5 質量%。作為所述含有比例的上限，於[A]化合物及[B]溶媒的合計質量中較佳為 30 質量%，更佳為 20 質量%，進而佳為 10 質量%，特佳為 5 質量%。

【0068】 <[B]溶媒>

[B]溶媒若可將[A]化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。

【0069】 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、含氮系溶媒等。[B]溶媒可單獨使用一種或將兩種以上組合使用。

【0070】 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。

【0071】 作為酯系溶媒，例如可列舉：碳酸二乙酯等碳酸酯系溶媒、乙酸甲酯、乙酸乙酯等乙酸單酯系溶媒、 γ -丁內酯等內酯系溶媒、二乙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等多元醇部分醚羧酸酯系溶媒、乳酸甲酯、乳酸乙酯等乳酸酯系溶媒等。

【0072】 作為醇系溶媒，例如可列舉：甲醇、乙醇、正丙醇等單醇系溶媒、乙二醇、1,2-丙二醇等多元醇系溶媒等。

【0073】 作為酮系溶媒，例如可列舉：甲基乙基酮、甲基異丁基

酮等鏈狀酮系溶媒、環己酮等環狀酮系溶媒等。

【0074】 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、二乙二醇單甲醚等多元醇部分醚系溶媒等。

【0075】 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。

【0076】 作為[B]溶媒，較佳為酯系溶媒或酮系溶媒，更佳為多元醇部分醚羧酸酯系溶媒或環狀酮系溶媒，進而佳為丙二醇單甲醚乙酸酯或環己酮。

【0077】 作為該組成物中的[B]溶媒的含有比例的下限，較佳為 50 質量%，更佳為 60 質量%，進而佳為 70 質量%，特佳為 80 質量%。作為所述含有比例的上限，較佳為 99.99 質量%，更佳為 99.98 質量%，進而佳為 99.9 質量%，特佳為 99.5 質量%。

【0078】 [任意成分]

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。作為任意成分，例如可列舉：酸產生劑、交聯劑、界面活性劑、增感劑等。作為其他成分，亦可含有與[A1]聚合物不同的聚合物、與[A2]含芳香環的化合物不同的含芳香環的化合物。任意成分可單獨使用一種或將兩種以上組合使用。

【0079】 [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]化合物、[B]溶媒及視需要的任意成分以規定的比例混合，較佳為利用孔徑 0.5 μm

以下的膜濾器等對所獲得的混合物進行過濾來製備。

【0080】 [抗蝕劑底層膜形成用組成物的用途]

如上所述，該抗蝕劑底層膜形成用組成物是供於利用極紫外線的曝光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、鋅、鉛等金屬的含金屬的抗蝕劑組成物等。由該組成物形成的底層膜含有源自[A]化合物的碘原子，因此藉由吸收極紫外線而二次電子的產生效率變高。結果，於利用極紫外線的曝光時，在有機抗蝕劑膜中的底層膜側的界面區域中產生充分的溶解性之差，或者促進含金屬的抗蝕劑膜的不溶化，藉此可抑制抗蝕劑膜底部處的圖案的下擺而確保抗蝕劑圖案的矩形性。作為金屬或金屬化合物於該含金屬的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%。

【0081】 於為含金屬的抗蝕劑膜的情況下，若含金屬的抗蝕劑膜成分與底層膜互混（intermixing），則於蝕刻後產生殘渣（缺陷）。由該組成物形成的底層膜中，[A]化合物具有芳香環，能夠藉由交聯反應而形成密度高的膜，並且由於碘原子所帶來的疏水性，因此所述互混得到抑制，結果，可形成缺陷得到抑制的所期望的圖

案。

【0082】 《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）」）；利用極紫外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」）；以及至少對所述曝光後的抗蝕劑膜進行顯影的步驟（以下，亦稱為「顯影步驟」）。

【0083】 根據該半導體基板的製造方法，於所述塗敷步驟（I）中，使用所述抗蝕劑底層膜形成用組成物，藉此可形成抗蝕劑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。

【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，對該半導體基板的製造方法中使用的抗蝕劑底層膜形成用組成物及包括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。作為所述平均厚度的上限，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、金屬硬遮罩（ TiO_2 等）、利用 CVD 法形成的碳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、輥塗敷等適宜的方法來實施。藉此可形成塗敷膜，藉由產生[B]溶媒的揮發等，可形成抗蝕劑底層膜。

【0094】 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。

【0095】 接下來，對藉由所述塗敷而形成的塗敷膜進行加熱。藉由塗敷膜的加熱，可促進抗蝕劑底層膜的形成。更詳細而言，藉由塗敷膜的加熱，可促進[B]溶媒的揮發等。

【0096】 所述塗敷膜的加熱可於大氣環境下進行，亦可於氮氣環境下進行。作為加熱溫度的下限，較佳為 100°C ，更佳為 150°C ，進而佳為 200°C 。作為所述加熱溫度的上限，較佳為 400°C ，更佳為 350°C ，進而佳為 280°C 。作為加熱時的時間的下限，較佳為 15 秒，更佳為 30 秒。作為所述時間的上限，較佳為 1,200 秒，更佳

為 600 秒。

【0097】再者，於所述塗敷步驟（I）後，亦可對抗蝕劑底層膜進行曝光。於所述塗敷步驟後，亦可向抗蝕劑底層膜暴露電漿。於所述塗敷步驟後，亦可對抗蝕劑底層膜進行離子注入。若對抗蝕劑底層膜進行曝光，則抗蝕劑底層膜的耐蝕刻性提高。若向抗蝕劑底層膜暴露電漿，則抗蝕劑底層膜的耐蝕刻性提高。若對抗蝕劑底層膜進行離子注入，則抗蝕劑底層膜的耐蝕刻性提高。

【0098】作為抗蝕劑底層膜的曝光中所使用的放射線，可自可見光線、紫外線、遠紫外線、X 射線、 γ 射線等電磁波；電子束、分子束、離子束等粒子束中適宜選擇。

【0099】作為進行電漿向抗蝕劑底層膜的暴露的方法，例如可列舉基於將基板設置於各氣體環境中並進行電漿放電的直接法等。作為電漿的暴露的條件，通常氣體流量為 50 cc/min 以上且 100 cc/min 以下，供給電力為 100 W 以上且 1,500 W 以下。

【0100】作為電漿的暴露的時間的下限，較佳為 10 秒，更佳為 30 秒，進而佳為 1 分鐘。作為所述時間的上限，較佳為 10 分鐘，更佳為 5 分鐘，進而佳為 2 分鐘。

【0101】關於電漿，例如於 H_2 氣體與 Ar 氣體的混合氣體的環境下生成電漿。另外，除了導入 H_2 氣體與 Ar 氣體以外，亦可導入 CF_4 氣體或 CH_4 氣體等含碳氣體。再者，亦可導入 CF_4 氣體、 NF_3 氣體、 CHF_3 氣體、 CO_2 氣體、 CH_2F_2 氣體、 CH_4 氣體及 C_4F_8 氣體中的至少一個來代替 H_2 氣體及 Ar 氣體的任一者或兩者。

【0102】 向抗蝕劑底層膜的離子注入是將摻雜物注入至抗蝕劑底層膜。摻雜物可自包含硼、碳、氮、磷、砷、鋁、及鎢的組中選擇。關於用於對摻雜物施加電壓的注入能量，根據所利用的摻雜物的類型、及理想的注入深度而可列舉約 0.5 keV 至 60 keV。

【0103】 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。所述平均厚度的上限為 15 nm，較佳為 12 nm，更佳為 10 nm，進而佳為 8 nm，特佳為 6 nm。再者，平均厚度的測定方法是依據實施例的記載。

【0104】 [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。

【0105】 若對本步驟更詳細地進行說明，則例如於以所形成的抗蝕劑膜成為規定的厚度的方式塗敷抗蝕劑膜形成用組成物後，進行預烘烤 (prebake) (以下，亦稱為「PB」)，藉此使塗敷膜中的溶媒揮發，藉此形成抗蝕劑膜。

【0106】 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宜決定。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。

【0107】 作為於本步驟中使用的抗蝕劑膜形成用組成物，較佳為供於利用極紫外線的曝光的組成物，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、鋅、鉛等金屬的合金屬的抗蝕劑組成物等。

【0108】 [曝光步驟]

本步驟中，利用極紫外線（EUV）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。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宜決定。

【0109】 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宜決定。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。

【0110】 [顯影步驟]

本步驟中，對所述曝光後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，可列舉鹼性水溶液（鹼性顯影液）、含有機溶媒的液體（有機溶媒顯影液）等。

【0111】 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、氫氧化四甲基銨（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。

【0112】 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。

【0113】 本步驟中，亦可於所述顯影後，進行清洗及/或乾燥。

【0114】 [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，可獲得具有規定的圖案的

半導體基板。

【0115】 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宜選擇，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 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_4 、 C_3H_6 、 C_3H_8 、 HF 、 HI 、 HBr 、 HCl 、 NO 、 NH_3 、 BCl_3 等還原性氣體、 He 、 N_2 、 Ar 等惰性氣體等。該些氣體亦可混合使用。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。

【0116】 再者，於基板圖案形成後在基板上等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]

【0117】 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。

【0118】 [重量平均分子量 (M_w)]

聚合物的 M_w 是使用東曹 (Tosoh) (股) 的凝膠滲透層析 (gel permeation chromatography, GPC) 管柱 (「G2000HXL」兩根、「G3000HXL」一根、及「G4000HXL」一根)，於流量：1.0 mL/分鐘、溶出溶媒：四氫呋喃、管柱溫度：40°C 的分析條件下，藉由以單分散聚苯乙烯為標準的凝膠滲透層析 (檢測器：示差折光計) 來測定。

【0119】 [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」），於矽晶圓上所形成的抗蝕劑底層膜的包含中心在內的間隔為 5 cm 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。

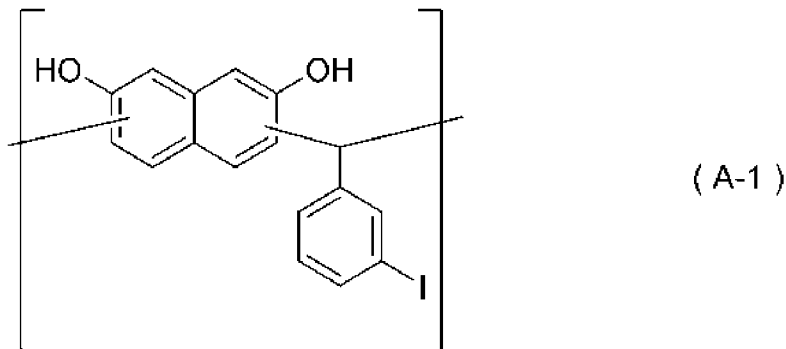
【0120】 [炔丙基的導入率]

炔丙基的導入率是將使[A]化合物溶解於添加了 5%的乙醯丙酮鎘(III)的二甲基亞砜-d₆（dimethyl sulfoxide-d₆，DMSO-d₆）溶媒中而成的物質作為測定試樣，並使用日本電子股份有限公司製造的「JNM-ECX400P」，藉由 ¹³C-核磁共振（¹³C-Nuclear Magnetic Resonance，¹³C-NMR）分析而求出。

【0121】 [合成例 1]（聚合物（A-1）的合成）

於氮氣環境下，向反應容器中裝入 2,7-二羥基萘 10.0 g、3-碘苯甲醛 14.5 g 及 1-丁醇 65.0 g，進行攪拌並使化合物溶解。將對甲苯磺酸一水合物 5.9 g 的 1-丁醇溶液 9.0 g 添加至反應容器中後，加熱至 110℃並反應 12 小時。反應結束後，將反應溶液移至分液漏斗中，加入甲基異丁基酮 100 g 與水 200 g 來清洗有機相。分離水相後，利用水對所獲得的有機相進行數次清洗。其後，利用蒸發器進行濃縮，將殘渣滴加至甲醇 100 g 中而獲得沈澱物。藉由抽吸過濾來回收沈澱物，利用甲醇 50 g 清洗數次。其後，於真空乾燥機內以 60℃乾燥 12 小時，藉此獲得具有下述式（A-1）所表示的重複單元的聚合物（A-1）。聚合物（A-1）的 Mw 為 2390。

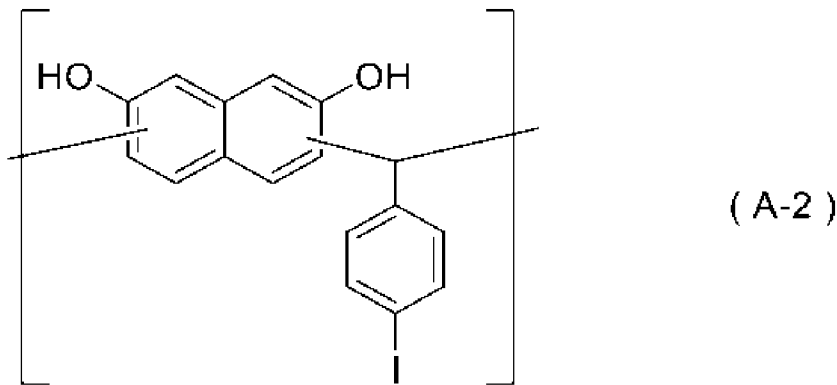
【0122】 [化 18]



【0123】 [合成例 2] (聚合物 (A-2) 的合成)

代替 3-碘苯甲醛 14.5 g 而變為 4-碘苯甲醛 14.5 g，除此以外，於與[合成例 1]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-2) 所表示的重複單元的聚合物 (A-2)。聚合物 (A-2) 的 Mw 為 2500。

【0124】 [化 19]

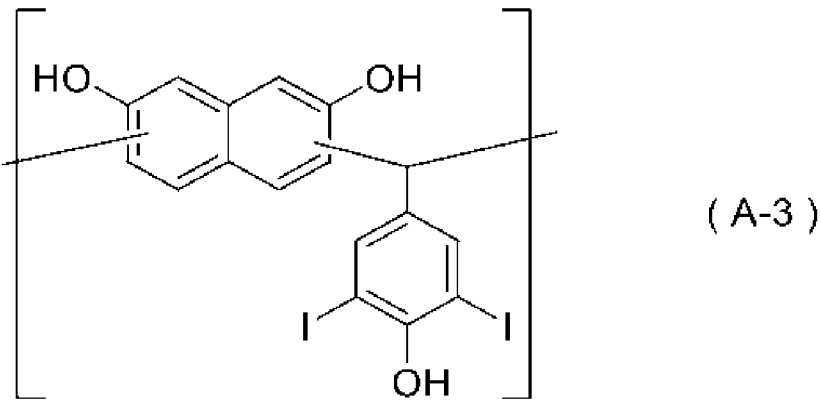


【0125】 [合成例 3] (聚合物 (A-3) 的合成)

代替 3-碘苯甲醛 14.5 g 而變為 3,5-二碘-4-羥基苯甲醛 23.3 g，除此以外，於與[合成例 1]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-3) 所表示的重複單元的聚合物 (A-3)。聚合物 (A-3)

的 Mw 為 2900。

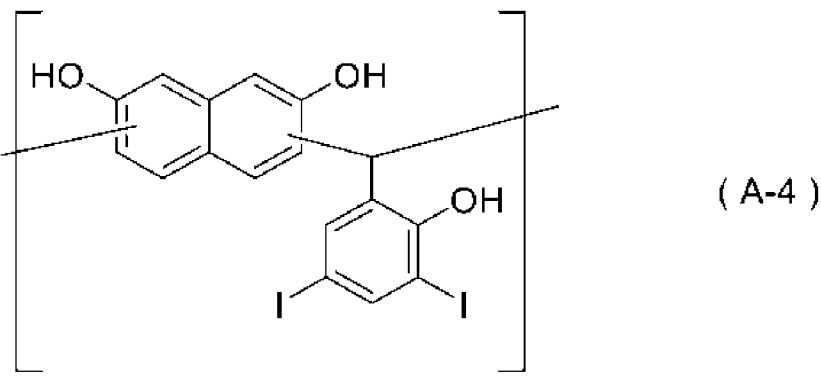
【0126】 [化 20]



【0127】 [合成例 4]（聚合物（A-4）的合成）

代替 3-碘苯甲醛 23.3 g 而變為 3,5-二碘-2-羥基苯甲醛 23.3 g，除此以外，於與[合成例 1]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式（A-4）所表示的重複單元的聚合物（A-4）。聚合物（A-4）的 Mw 為 3100。

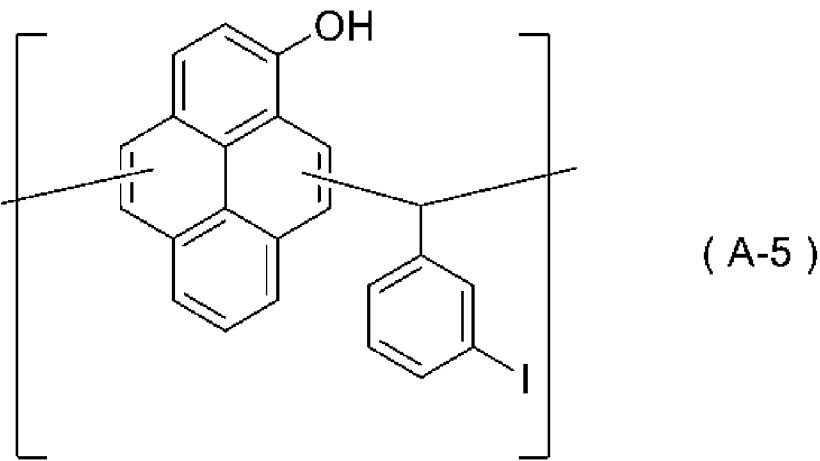
【0128】 [化 21]



【0129】 [合成例 5]（聚合物（A-5）的合成）

代替 2,7-二羟基萘 10.0 g 而變為 1-羟基萘 13.7 g，除此以外，
於與[合成例 1]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-5)
所表示的重複單元的聚合物 (A-5)。聚合物 (A-5) 的 Mw 為 3400。

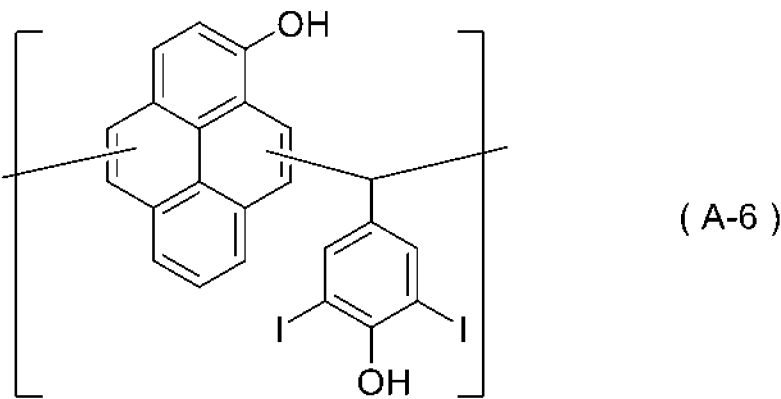
【0130】 [化 22]



【0131】 [合成例 6] (聚合物 (A-6) 的合成)

代替 2,7-二羟基萘 10.0 g 而變為 1-羟基萘 13.7 g，除此以外，
於與[合成例 3]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-6)
所表示的重複單元的聚合物 (A-6)。聚合物 (A-6) 的 Mw 為 3200。

【0132】 [化 23]

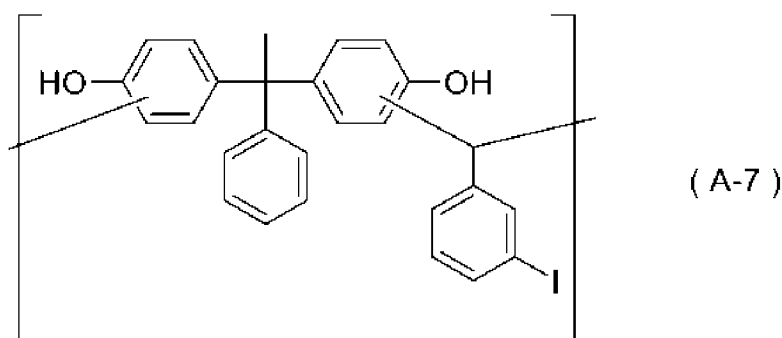


【0133】 [合成例 7] (聚合物 (A-7) 的合成)

代替 2,7-二羟基萘 10.0 g 而變為 1,1-雙(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷 18.1 g，除此以外，於與[合成例 1]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-7) 所表示的重複單元的聚合物 (A-7)。

聚合物 (A-7) 的 M_w 為 3000。

【0134】 [化 24]

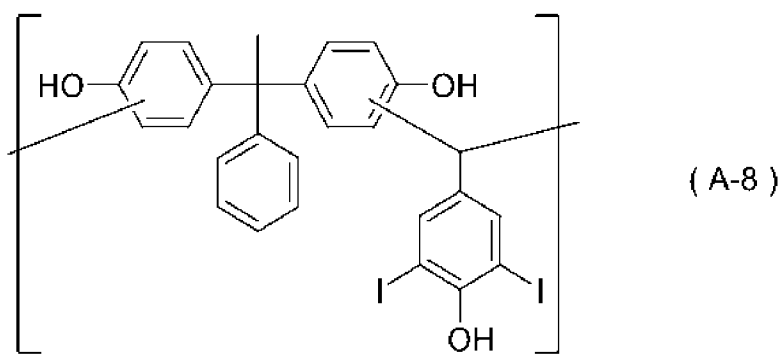


【0135】 [合成例 8] (聚合物 (A-8) 的合成)

代替 2,7-二羟基萘 10.0 g 而變為 1,1-雙(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷 18.1 g，除此以外，於與[合成例 3]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-8) 所表示的重複單元的聚合物 (A-8)。

聚合物 (A-8) 的 M_w 為 2310。

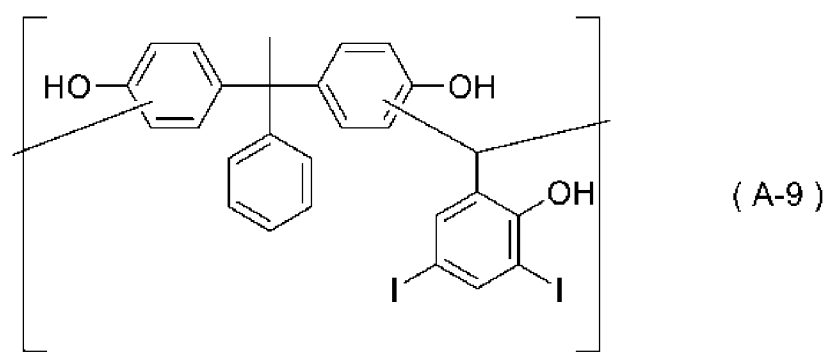
【0136】 [化 25]



【0137】 [合成例 9] (聚合物 (A-9) 的合成)

代替 2,7-二羟基萘 10.0 g 而變為 1,1-雙(4-羟基苯基)-1-苯基乙烷 18.1 g，除此以外，於與[合成例 4]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-9) 所表示的重複單元的聚合物 (A-9)。聚合物 (A-9) 的 Mw 為 2890。

【0138】 [化 26]

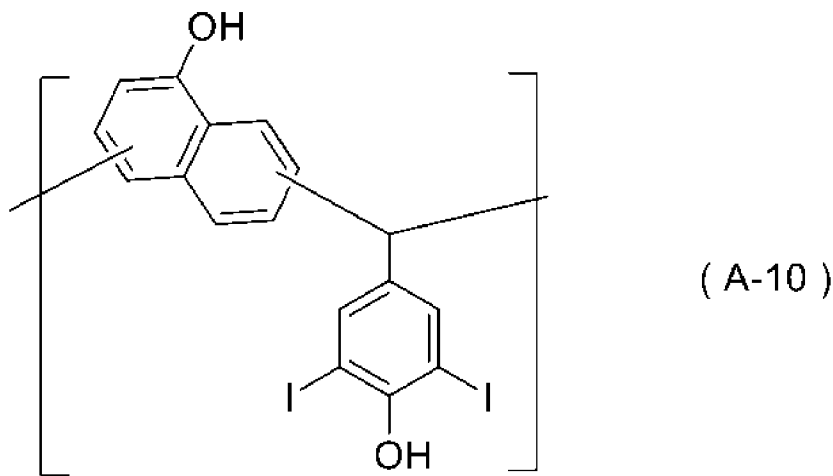


【0139】 [合成例 10] (聚合物 (A-10) 的合成)

代替 2,7-二羟基萘 10.0 g 而變為 1-萘酚 9.0 g，除此以外，於與[合成例 3]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-10) 所表示的重複單元的聚合物 (A-10)。聚合物 (A-10) 的 Mw 為

2000。

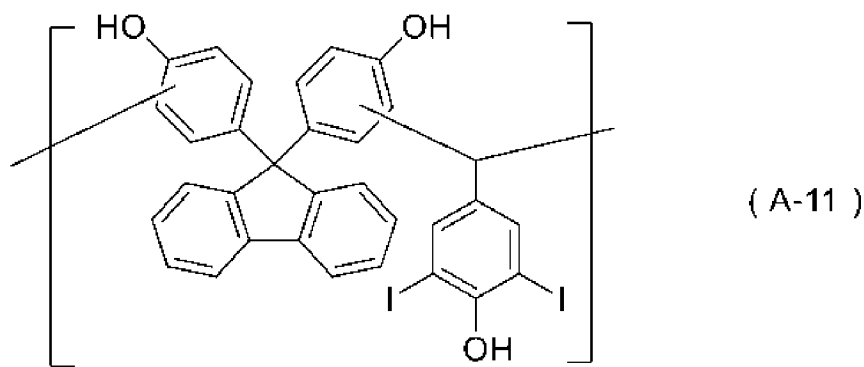
【0140】 [化 27]



【0141】 [合成例 11] (聚合物 (A-11) 的合成)

代替 2,7-二羟基萘 10.0 g 而變為 9,9-雙(4-羟基苯基)蒽 21.9 g，除此以外，於與[合成例 3]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式(A-11)所表示的重複單元的聚合物(A-11)。聚合物(A-11)的 Mw 為 3100。

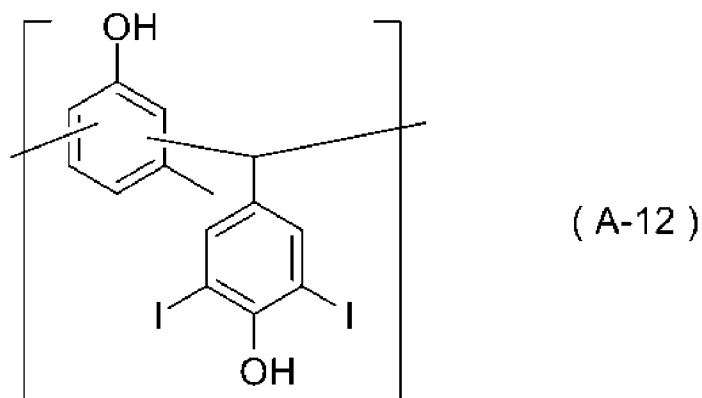
【0142】 [化 28]



【0143】 [合成例 12] (聚合物 (A-12) 的合成)

代替 2,7-二羟基萘 10.0 g 而變為間甲酚 6.8 g，除此以外，於與[合成例 3]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-12) 所表示的重複單元的聚合物 (A-12)。聚合物 (A-12) 的 M_w 為 1980。

【0144】 [化 29]

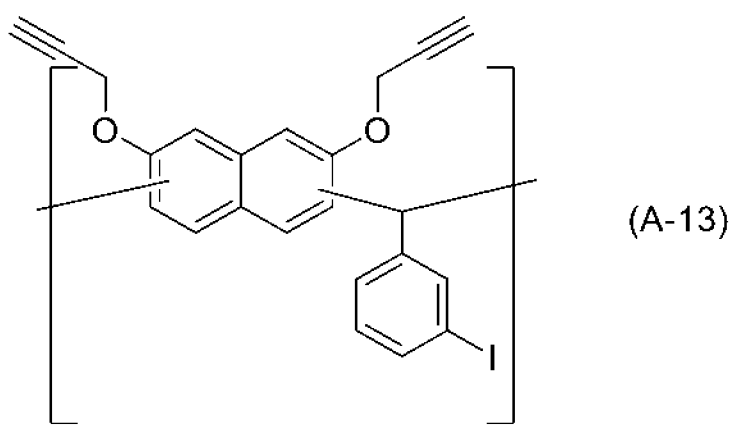


【0145】 [合成例 13] (聚合物 (A-13) 的合成)

向反應容器中加入聚合物(A-1) 5.0 g、甲基異丁基酮 30.0 g、甲醇 12.0 g、氫氧化四甲基銨 (25%水溶液) 12.0 g，於室溫下攪拌數分鐘，藉此使聚合物 (A-1) 溶解。添加 3-溴丙炔 (propargyl bromide) 3.8 g，自室溫加熱至 40°C 並反應 4 小時。反應結束後，將反應溶液移至分液漏斗中，加入甲基異丁基酮 100 g 與 5%草酸水溶液 200 g 而將有機相分離。利用水對有機相進行數次清洗後，對所獲得的有機相利用蒸發器進行濃縮，並滴加至甲醇 150 g 中而

獲得沈澱物。藉由抽吸過濾來回收沈澱物，利用甲醇 50 g 清洗數次。其後，於真空乾燥機內以 60℃ 乾燥 12 小時，藉此獲得具有下述式 (A-13) 所表示的重複單元的聚合物 (A-13)。聚合物 (A-13) 的 Mw 為 3115，聚合物 (A-13) 中的炔丙基的導入率相對於所有羟基而為 83%。

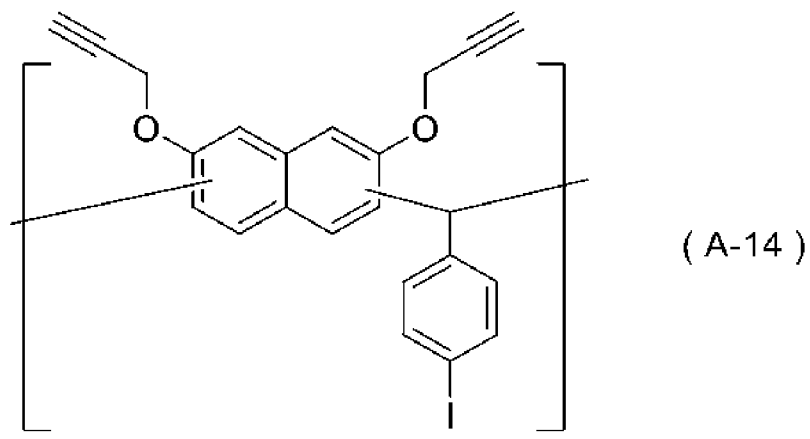
【0146】 [化 30]



【0147】 [合成例 14] (聚合物 (A-14) 的合成)

代替聚合物 (A-1) 5.0 g 而變為聚合物 (A-2) 5.0 g，除此以外，於與[合成例 13]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-14) 所表示的重複單元的聚合物 (A-14)。聚合物 (A-14) 的 Mw 為 3520，聚合物 (A-14) 中的炔丙基的導入率相對於所有羟基而為 90%。

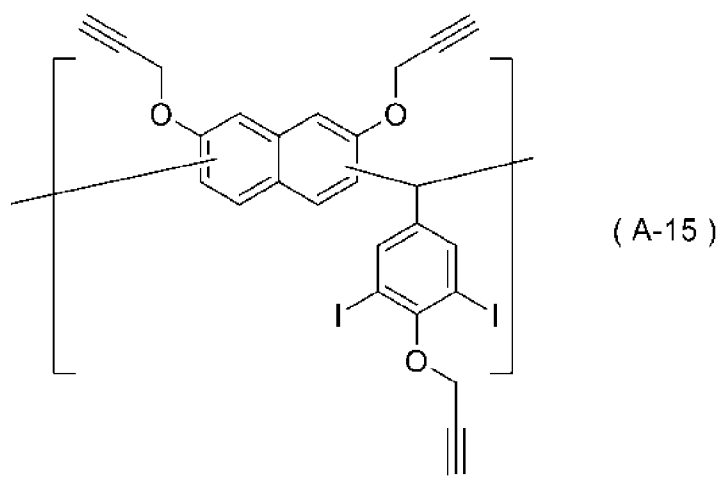
【0148】 [化 31]



【0149】 [合成例 15] (聚合物 (A-15) 的合成)

代替聚合物 (A-1) 5.0 g 而變為聚合物 (A-3) 6.9 g，除此以外，於與[合成例 13]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-15) 所表示的重複單元的聚合物 (A-15)。聚合物 (A-15) 的 Mw 為 3700，聚合物 (A-15) 中的炔丙基的導入率相對於所有羟基而為 87%。

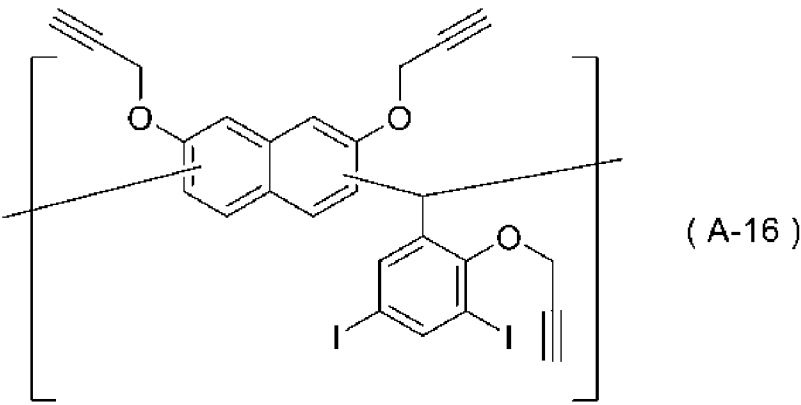
【0150】 [化 32]



【0151】 [合成例 16] (聚合物 (A-16) 的合成)

代替聚合物 (A-1) 5.0 g 而變為聚合物 (A-4) 6.9 g，除此以外，於與[合成例 13]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-16) 所表示的重複單元的聚合物 (A-16)。聚合物 (A-16) 的 Mw 為 4070，聚合物 (A-16) 中的炔丙基的導入率相對於所有羟基而為 76%。

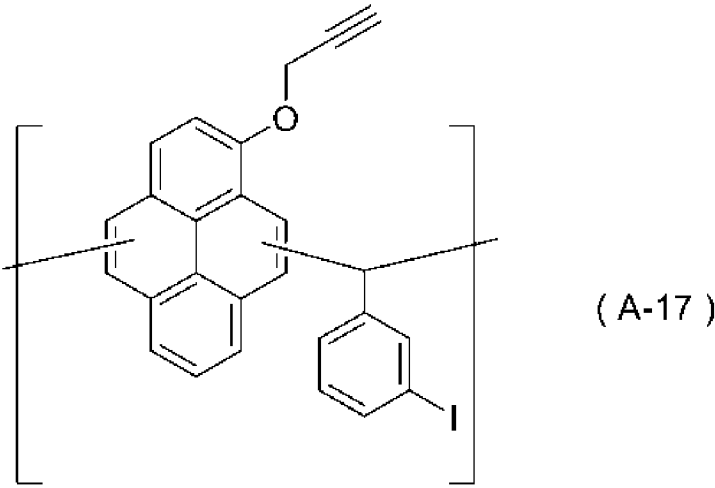
【0152】 [化 33]



【0153】 [合成例 17] (聚合物 (A-17) 的合成)

代替聚合物 (A-1) 5.0 g 而變為聚合物 (A-5) 5.8 g，除此以外，於與[合成例 13]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-17) 所表示的重複單元的聚合物 (A-17)。聚合物 (A-17) 的 Mw 為 3960，聚合物 (A-17) 中的炔丙基的導入率相對於所有羟基而為 71%。

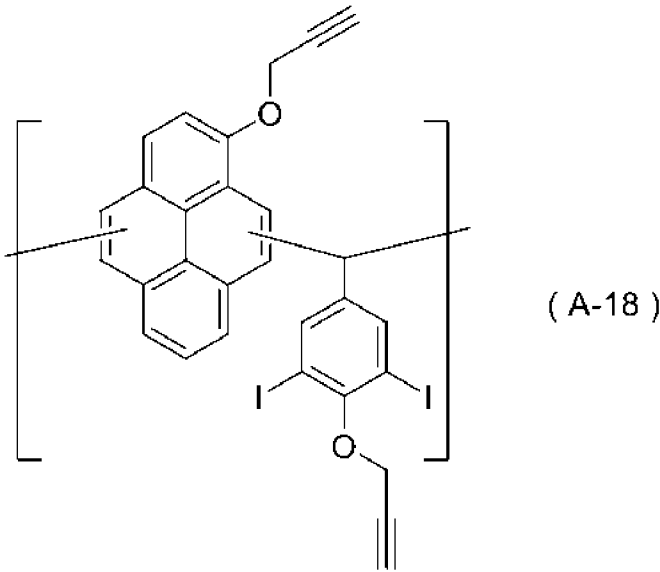
【0154】 [化 34]



【0155】 [合成例 18] (聚合物 (A-18) 的合成)

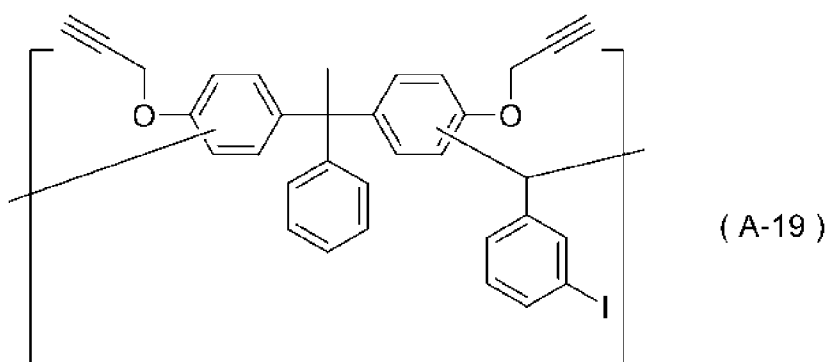
代替聚合物 (A-1) 5.0 g 而變為聚合物 (A-6) 7.7 g，除此以外，於與[合成例 13]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-18) 所表示的重複單元的聚合物 (A-18)。聚合物 (A-18) 的 Mw 為 3835，聚合物 (A-18) 中的炔丙基的導入率相對於所有羟基而為 92%。

【0156】 [化 35]



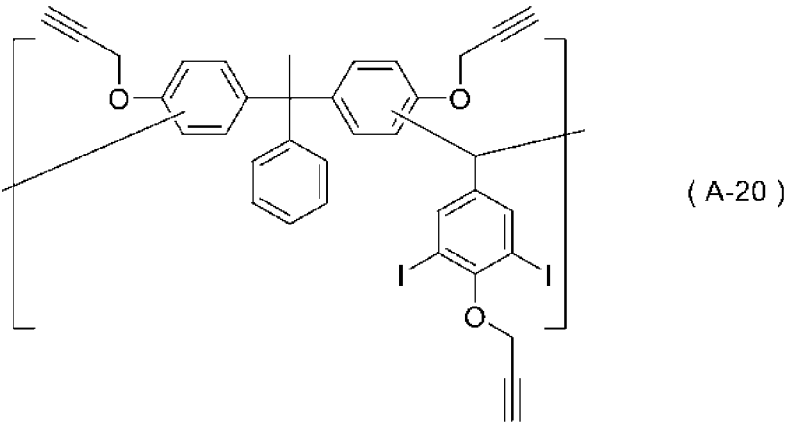
【0157】 [合成例 19] (聚合物 (A-19) 的合成)

代替聚合物 (A-1) 5.0 g 而變為聚合物 (A-7) 6.8 g，除此以外，於與[合成例 13]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-19) 所表示的重複單元的聚合物 (A-19)。聚合物 (A-19) 的 M_w 為 4110，聚合物 (A-19) 中的炔丙基的導入率相對於所有羟基而為 78%。

【0158】 [化 36]**【0159】** [合成例 20] (聚合物 (A-20) 的合成)

代替聚合物 (A-1) 5.0 g 而變為聚合物 (A-8) 8.7 g，除此以外，於與[合成例 13]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-20) 所表示的重複單元的聚合物 (A-20)。聚合物 (A-20) 的 M_w 為 2900，聚合物 (A-20) 中的炔丙基的導入率相對於所有羟基而為 90%。

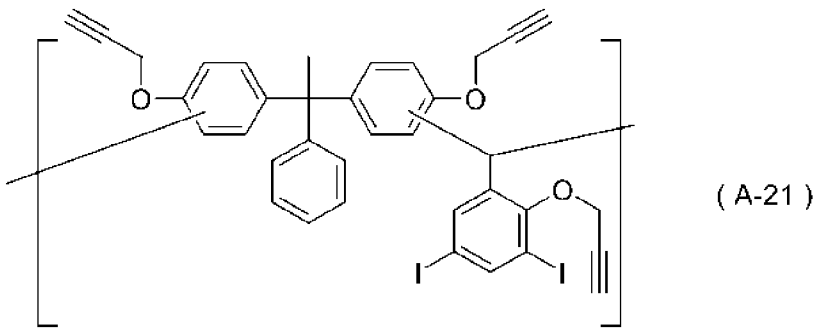
【0160】 [化 37]



【0161】 [合成例 21] (聚合物 (A-21) 的合成)

代替聚合物 (A-1) 5.0 g 而變為聚合物 (A-9) 8.7 g，除此以外，於與[合成例 13]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-21) 所表示的重複單元的聚合物 (A-21)。聚合物 (A-21) 的 Mw 為 3750，聚合物 (A-21) 中的炔丙基的導入率相對於所有羟基而為 81%。

【0162】 [化 38]

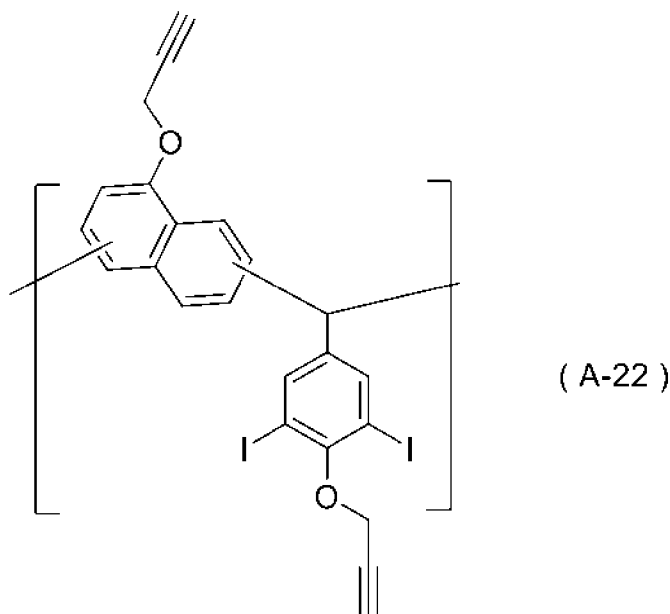


【0163】 [合成例 22] (聚合物 (A-22) 的合成)

代替聚合物 (A-1) 5.0 g 而變為聚合物 (A-10) 6.7 g，除此

以外，於與[合成例 13]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-22) 所表示的重複單元的聚合物 (A-22)。聚合物 (A-22) 的 Mw 為 4290，聚合物 (A-22) 中的炔丙基的導入率相對於所有羥基而為 70%。

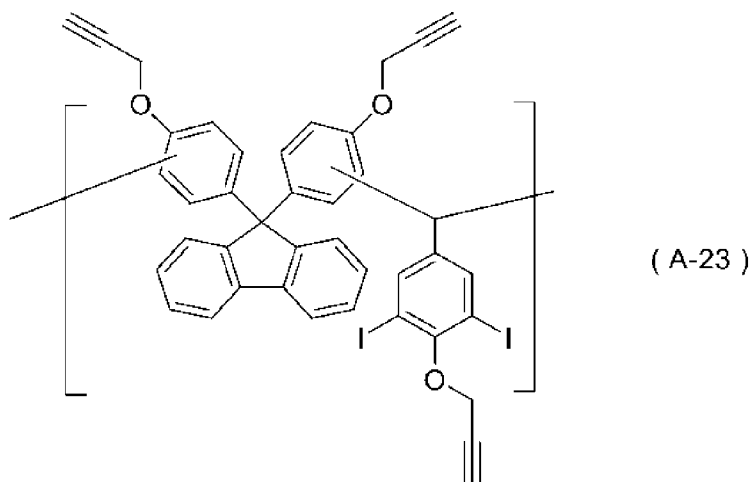
【0164】 [化 39]



【0165】 [合成例 23] (聚合物 (A-23) 的合成)

代替聚合物 (A-1) 5.0 g 而變為聚合物 (A-11) 9.5 g，除此以外，於與[合成例 13]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-23) 所表示的重複單元的聚合物 (A-23)。聚合物 (A-23) 的 Mw 為 4300，聚合物 (A-23) 中的炔丙基的導入率相對於所有羥基而為 74%。

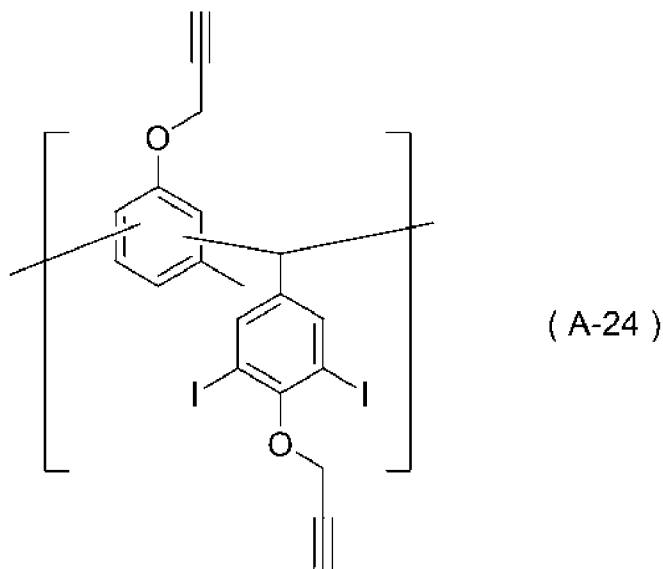
【0166】 [化 40]



【0167】 [合成例 24] (聚合物 (A-24) 的合成)

代替聚合物 (A-1) 5.0 g 而變為聚合物 (A-12) 6.2 g ，除此以外，於與[合成例 13]相同的條件下進行反應，藉此獲得具有下述式 (A-24) 所表示的重複單元的聚合物 (A-24)。聚合物 (A-24) 的 Mw 為 2290，聚合物 (A-24) 中的炔丙基的導入率相對於所有羟基而為 77%。

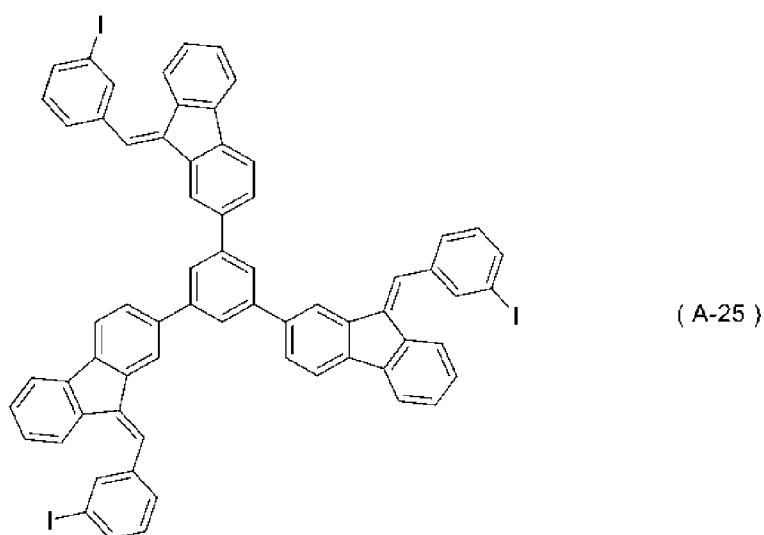
【0168】 [化 41]



【0169】 [合成例 25] (化合物 (A-25) 的合成)

於氮氣環境下，向反應容器中加入 1,3,5-苯三基三-9H-芴 10.0 g、3-碘苯甲醛 22.7 g 及四氫呋喃 140.0 g，使該些懸浮。加入 25% 氫氧化四甲基銨 46.0 g 及溴化四丁基銨 1.7 g，於 60℃ 下反應 4 小時。反應結束後，加入甲基異丁基酮 300.0 g 與 5% 草酸水溶液 200.0 g 而將有機相分離。利用水對有機相進行數次清洗後，對所獲得的有機相利用蒸發器進行濃縮，並滴加至甲醇 300 g 中而獲得沈澱物。藉由抽吸過濾來回收沈澱物，利用甲醇 50.0 g 清洗數次。其後，於真空乾燥機內以 60℃ 乾燥 12 小時，藉此獲得下述式 (A-25) 所表示的化合物 (A-25)。

【0170】 [化 42]

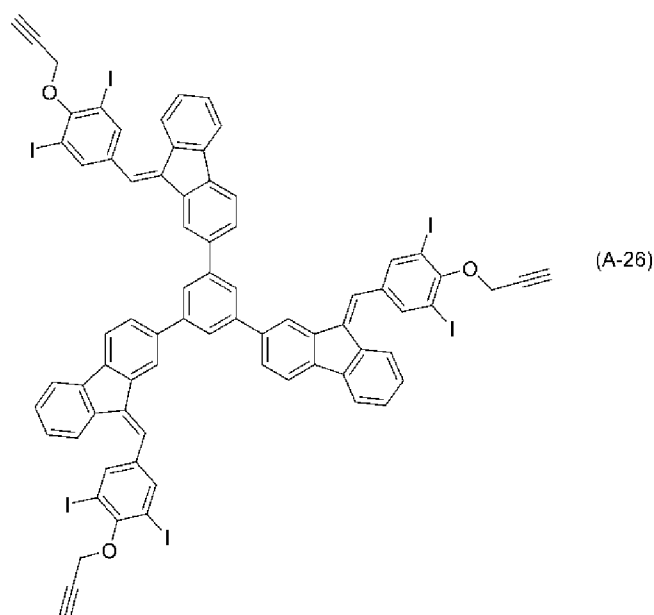


【0171】 [合成例 26] (化合物 (A-26) 的合成)

於氮氣環境下，向反應容器中加入 1,3,5-苯三基三-9H-芴 10.0

g、3,5-二碘-4-羥基苯甲醛 36.7 g 及四氫呋喃 180.0 g，使該些懸浮。加入 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯 2.6 g，於 100℃ 下反應 8 小時。反應結束後，加入甲基異丁基酮 300.0 g 與 5%草酸水溶液 200.0 g 而將有機相分離。利用水對有機相進行數次清洗後，對所獲得的有機相利用蒸發器進行濃縮，並滴加至甲醇 300 g 中而獲得沈澱物。藉由抽吸過濾來回收沈澱物，利用甲醇 50.0 g 清洗數次。其後，於真空乾燥機內以 60℃ 乾燥 12 小時。向所獲得的化合物 10.0 g 中加入甲基異丁基酮 50.0 g、甲醇 20.0 g、氫氧化四甲基銨（25% 水溶液）7.3 g，於室溫下攪拌數分鐘。添加 3-溴丙炔 2.4 g，自室溫加熱至 40℃ 並反應 4 小時。反應結束後，將反應溶液移至分液漏斗中，加入甲基異丁基酮 200 g 與 5%草酸水溶液 200 g 而將有機相分離。利用水對有機相進行數次清洗後，對所獲得的有機相利用蒸發器進行濃縮，並滴加至甲醇 300 g 中而獲得沈澱物。藉由抽吸過濾來回收沈澱物，利用甲醇 50 g 清洗數次。其後，於真空乾燥機內以 60℃ 乾燥 12 小時，藉此獲得下述式（A-26）所表示的化合物（A-26）。化合物（A-26）中的炔丙基的導入率相對於所有羥基而為 82%。

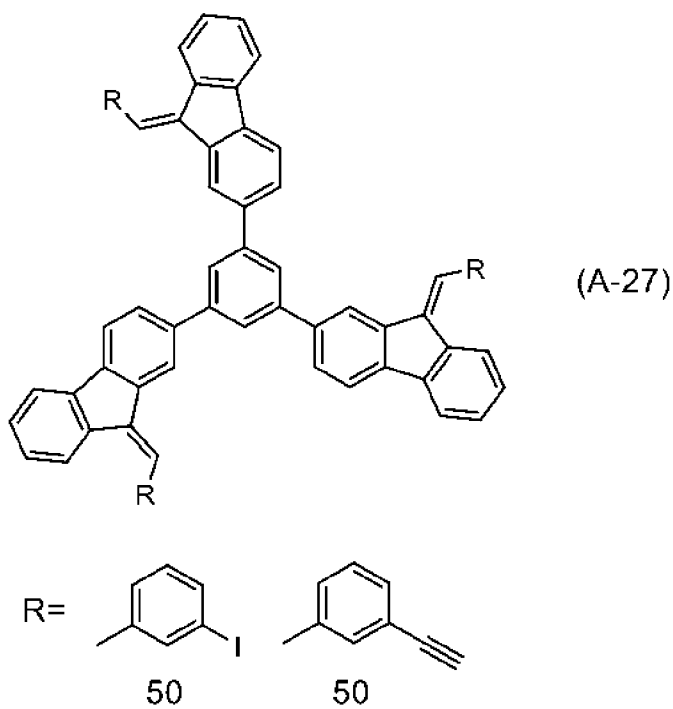
【0172】 [化 43]



【0173】 [合成例 27]（化合物（A-27）的合成）

代替 3-碘苯甲醛 22.7 g 而變為 3-碘苯甲醛 11.3 g 與 3-乙炔基苯甲醛 6.4 g 的混合物，除此以外，於與[合成例 25]相同的條件下進行反應，藉此獲得下述式（A-27）所表示的化合物（A-27）。式中，附加到表示 R 的結構上的數字表示於化合物（A-27）中的莫耳比。

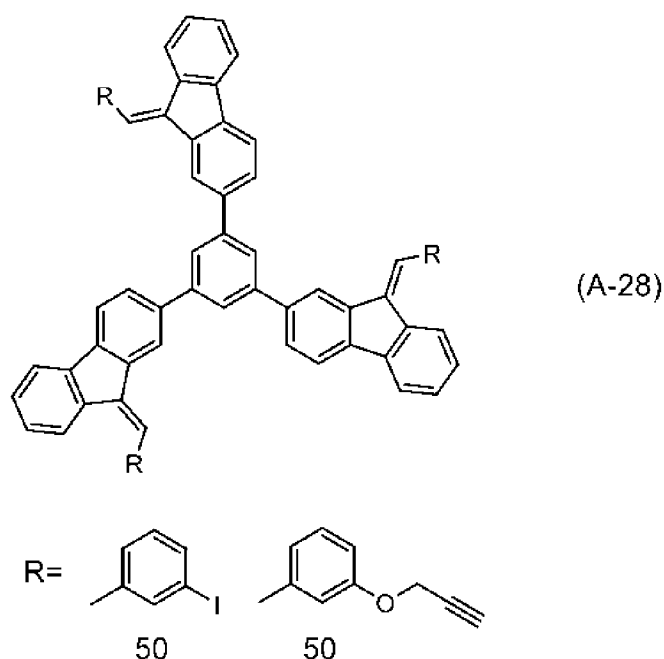
【0174】 [化 44]



【0175】 [合成例 28]（化合物（A-28）的合成）

代替 3,5-二碘-4-羟基苯甲醛 36.7 g 而變為 3-碘苯甲醛 11.3 g 與 3-羟基苯甲醛 6.0 g 的混合物，除此以外，於與[合成例 26]相同的條件下進行反應，藉此獲得下述式（A-28）所表示的化合物（A-28）。式中，附加到表示 R 的結構上的數字表示於化合物（A-28）中的莫耳比。化合物（A-28）中的炔丙基的導入率相對於所有羟基而為 92%。

【0176】 [化 45]

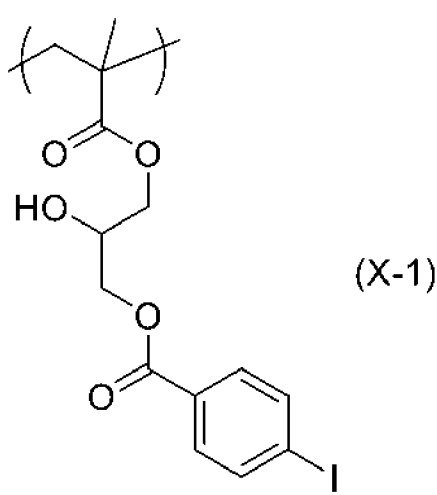


【0177】 [比較例] (聚合物 (X-1) 的合成)

於氮氣環境下，向反應容器中加入甲基丙烯酸縮水甘油酯 7.0 g、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)1.6 g 及甲基異丁基酮 2.0 g，並使該些均勻地溶解。其後，升溫至 80℃，加熱 6 小時，藉此進行反應。將所獲得的反應液滴加至己烷 120 g 中，獲得沈澱物。藉由抽吸過濾來回收沈澱物，利用己烷 50 g 清洗數次。其後，於真空乾燥機內以 60℃ 乾燥 12 小時，藉此獲得甲基丙烯酸縮水甘油酯的均聚物 (Mw=2870)。使所獲得的聚合物 5.0 g 溶解於甲基異丁基酮 20.0 g 中。加入 4-碘苯甲酸 11.3 g 及 25%氫氧化四甲基銨 2.6 g，於 80℃ 下反應 6 小時。反應結束後，加入甲基異丁基酮 100.0 g 與 5%草酸水溶液 100.0 g 而將有機相分離。利用水對有機相進行數次清洗後，對所獲得的有機相利用蒸發器進行濃縮，並滴加至己烷 100 g 中而獲得沈澱物。藉由抽吸過濾來回收沈澱物，利用己

烷 50.0 g 清洗數次。其後，於真空乾燥機內以 60℃ 乾燥 12 小時，藉此獲得下述式 (X-1) 所表示的聚合物 (X-1)。聚合物 (X-1) 的 Mw 為 4420。

【0178】 [化 46]



【0179】 <組成物的製備>

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

【0180】 [[A]化合物]

實施例：所述聚合物(A-1)～聚合物(A-24)、化合物(A-25)～化合物(A-28)

比較例：所述聚合物(X-1)

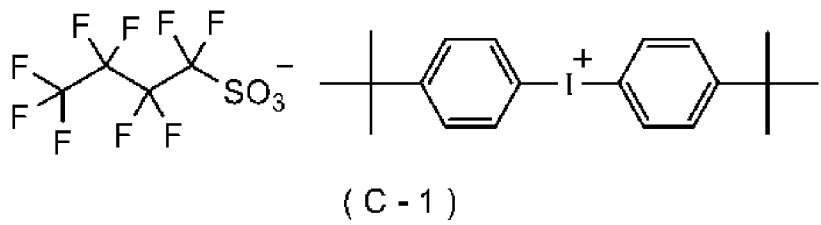
【0181】 [[B]溶媒]

B-1：丙二醇單甲醚乙酸酯

【0182】 [[C]酸產生劑]

C-1：下述式（C-1）所表示的化合物

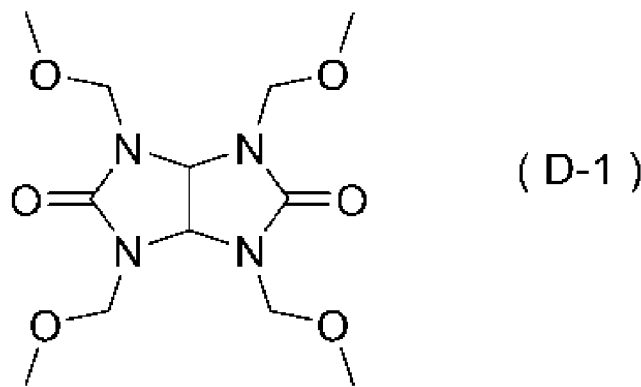
【0183】 [化 47]



【0184】 [[D]交聯劑]

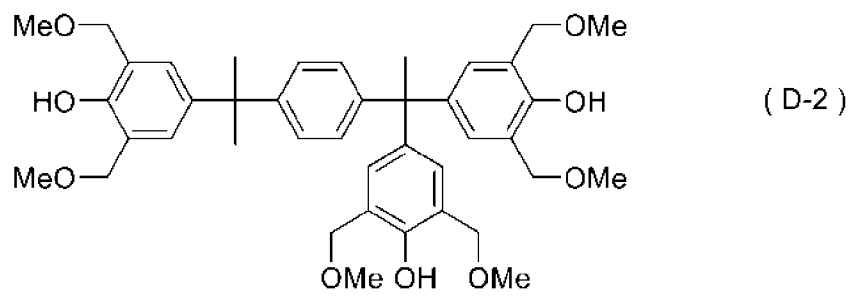
D-1：下述式（D-1）所表示的化合物

【0185】 [化 48]



【0186】 D-2：下述式（D-2）所表示的化合物

【0187】 [化 49]



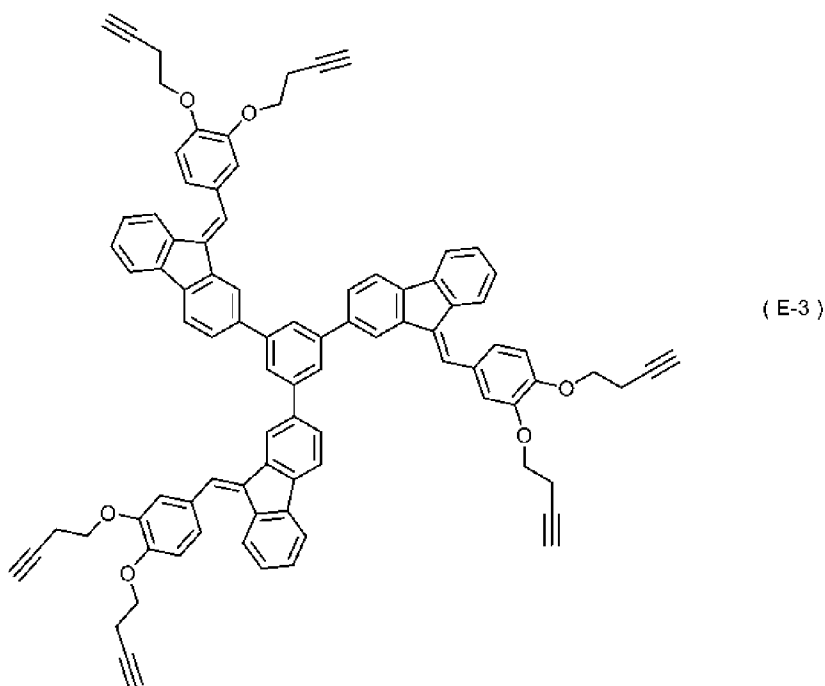
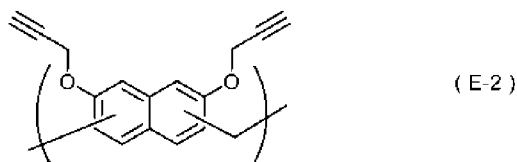
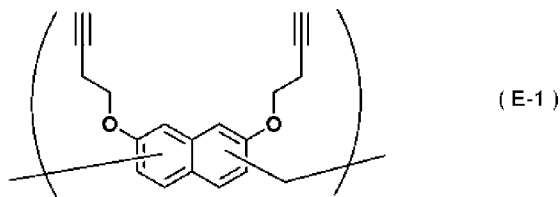
【0188】 [[E]其他成分]

E-1：具有下述式（E-1）所表示的重複單元的聚合物（**M_w**：
1500）

E-2：具有下述式（E-2）所表示的重複單元的聚合物（**M_w**：
1800）

E-3：下述式（E-3）所表示的化合物

【0189】 [化 50]



【0190】 [實施例 1-1]

將作為[A]化合物的(A-1)2 質量份、作為[C]酸產生劑的(C-1) 0.05 質量份及作為[D]交聯劑的 (D-1) 0.05 質量份溶解於作為[B]溶媒的 (B-1) 97.9 質量份中。利用孔徑 0.45 μm 的聚四氟乙烯 (polytetrafluoroethylene ， PTFE) 膜濾器對所獲得的溶液進行過濾，製備組成物 (J-1)。

【0191】 [實施例 1-2～實施例 1-30 及比較例 1-1]

除了使用下述表 1 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-30）及組成物（CJ-1）。
表 1 中的「[C]酸產生劑」及「[D]交聯劑」一列中的「-」表示未使用相符的成分。

【0192】 [表 1]

	組成物	[A]化合物		[B]溶媒		[C]酸產生劑		[D]交聯劑		[E]其他成分	
		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	1.5	B-1	98	C-1	0.05	D-1	0.05	E-1	0.5
實施例 1-2	J-2	A-1	1.5	B-1	98	C-1	0.05	D-2	0.05	E-2	0.5
實施例 1-3	J-3	A-1	1.5	B-1	98	-	-	D-2	0.05	E-3	0.5
實施例 1-4	J-4	A-2	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-2	0.05	-	-
實施例 1-5	J-5	A-3	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-2	0.05	-	-
實施例 1-6	J-6	A-4	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-2	0.05	-	-
實施例 1-7	J-7	A-5	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-1	0.05	-	-
實施例 1-8	J-8	A-6	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-2	0.05	-	-
實施例 1-9	J-9	A-7	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-2	0.05	-	-
實施例 1-10	J-10	A-8	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-1	0.05	-	-
實施例 1-11	J-11	A-9	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-2	0.05	-	-
實施例 1-12	J-12	A-10	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-2	0.05	-	-
實施例 1-13	J-13	A-11	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-14	J-14	A-12	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-15	J-15	A-13	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-16	J-16	A-14	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-17	J-17	A-15	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-18	J-18	A-16	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-19	J-19	A-17	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-20	J-20	A-18	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-21	J-21	A-19	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-22	J-22	A-20	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-23	J-23	A-21	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-24	J-24	A-22	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-25	J-25	A-23	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-26	J-26	A-24	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-27	J-27	A-25	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-28	J-28	A-26	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-29	J-29	A-27	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
實施例 1-30	J-30	A-28	2	B-1	98	-	-	-	-	-	-
比較例 1-1	CJ-1	X-1	2	B-1	98	C-1	0.05	D-1	0.05	-	-

【0193】 <評價>

使用所述製備的抗蝕劑底層膜形成用組成物，並藉由以下方法來對抗蝕劑圖案的矩形性進行評價。將評價結果示於下述表 2 中。

【0194】 <抗蝕劑組成物（R-1）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 質量份加以混合，利用孔徑 0.2 μm 的聚四氟乙烯（PTFE）膜濾器對所獲得的溶液進行過濾。

【0195】 [抗蝕劑圖案矩形性（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，藉此形成平均厚度為 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℃ 下加熱 60 秒鐘後，於 23℃ 下冷卻 30 秒鐘，藉此形成平均厚度為 20 nm 的含矽膜。於所述形成的含矽膜上塗敷所述製備的抗蝕劑底層膜形成用組成物，於 250℃ 下加

熱 60 秒鐘後，於 23℃ 下冷卻 30 秒鐘，藉此形成平均厚度為 5 nm 的抗蝕劑底層膜。於所述形成的抗蝕劑底層膜上塗敷抗蝕劑組成物 (R-1)，於 130℃ 下加熱 60 秒鐘後，於 23℃ 下冷卻 30 秒鐘，藉此形成平均厚度為 50 nm 的抗蝕劑膜。繼而，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 比 1 線與空間的遮罩))，對抗蝕劑膜照射極紫外線。照射極紫外線後，對基板於 110℃ 下進行 60 秒鐘加熱，繼而，於 23℃ 下冷卻 60 秒鐘。其後，使用 2.38 質量%的氫氧化四甲基銨水溶液 (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-tech) (股) 的「SU8220」)。關於抗蝕劑圖案矩形性，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)。

【0196】 [表 2]

	組成物	抗蝕劑圖案 矩形性
實施例 2-1	J-1	A
實施例 2-2	J-2	A
實施例 2-3	J-3	A
實施例 2-4	J-4	A
實施例 2-5	J-5	A
實施例 2-6	J-6	A
實施例 2-7	J-7	A
實施例 2-8	J-8	A
實施例 2-9	J-9	A
實施例 2-10	J-10	A
實施例 2-11	J-11	A
實施例 2-12	J-12	A
實施例 2-13	J-13	A
實施例 2-14	J-14	A
實施例 2-15	J-15	A
實施例 2-16	J-16	A
實施例 2-17	J-17	A
實施例 2-18	J-18	A
實施例 2-19	J-19	A
實施例 2-20	J-20	A
實施例 2-21	J-21	A
實施例 2-22	J-22	A
實施例 2-23	J-23	A
實施例 2-24	J-24	A
實施例 2-25	J-25	A
實施例 2-26	J-26	A
實施例 2-27	J-27	A
實施例 2-28	J-28	A
實施例 2-29	J-29	A
實施例 2-30	J-30	A
比較例 2-1	CJ-1	B

【0197】 < 評價 >

使用所述製備的抗蝕劑底層膜形成用組成物，並藉由以下方法來對抗蝕劑圖案的矩形性及蝕刻後的缺陷抑制性進行評價。將評價結果示於下述表 3 中。

【0198】 <抗蝕劑組成物 (R-2) 的製備>

【0199】 [化合物的合成]

藉由以下所示的順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，實施 2 小時的反應。對所析出的沈澱物進行濾取，利用 50 質量份的水清洗兩次後，進行乾燥而獲得化合物 (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)。

【0200】 將所述合成的化合物 (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 的聚四氟乙烯 (PTFE) 膜濾器進行過濾，製備抗蝕劑組成物 (R-2)。

【0201】 [抗蝕劑圖案矩形性 (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，藉此形成平均厚度為 100 nm 的有機底層膜。於該有機底層膜上塗敷所述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，藉此形成平均厚度為 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)，

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，藉此形成平均厚度為 35 nm 的抗蝕劑膜。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 25 nm 的 1 比 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。其後，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「SU8220」)。關於抗蝕劑圖案矩形性，將圖案的剖面形狀為矩形的情況評價為「A」(良好)，將於圖案的剖面形狀中有下擺的情況評價為「B」(不良)。

【0202】[蝕刻後的缺陷抑制性]

使用蝕刻裝置（東京電子 (Tokyo Electron) 公司的「泰科拉斯 (TACTRAS)」)，於 $O_2=400$ sccm、PRESS.=25 MT、HF RF=400 W、LF RF=0 W、DCS=0 V、RDC=50% 條件下對形成有由所述抗蝕劑組成物 (R-2) 形成的抗蝕劑圖案的評價用基板進行處理，並將所述抗蝕劑圖案作為遮罩而獲得選擇性地去除了所述抗蝕劑底層膜的評價用基板。於所述評價用基板的圖案的觀察時使用掃描型電子顯微鏡（日立高新技術 (Hitachi High-tech) (股) 的「SU8220」)。關於蝕刻後的缺陷抑制性，在抗蝕劑底層膜圖案的剖面中，將選擇性地去除了抗蝕劑底層膜的部分中沒有殘渣（缺

陷)的情況評價為「A」(良好)，將有殘渣(缺陷)的情況評價為「B」(不良)。

[表 3]

	組成物	抗蝕劑圖案 矩形性	蝕刻後的 缺陷抑制性
實施例 3-1	J-1	A	A
實施例 3-2	J-2	A	A
實施例 3-3	J-3	A	A
實施例 3-4	J-4	A	A
實施例 3-5	J-5	A	A
實施例 3-6	J-6	A	A
實施例 3-7	J-7	A	A
實施例 3-8	J-8	A	A
實施例 3-9	J-9	A	A
實施例 3-10	J-10	A	A
實施例 3-11	J-11	A	A
實施例 3-12	J-12	A	A
實施例 3-13	J-13	A	A
實施例 3-14	J-14	A	A
實施例 3-15	J-15	A	A
實施例 3-16	J-16	A	A
實施例 3-17	J-17	A	A
實施例 3-18	J-18	A	A
實施例 3-19	J-19	A	A
實施例 3-20	J-20	A	A
實施例 3-21	J-21	A	A
實施例 3-22	J-22	A	A
實施例 3-23	J-23	A	A
實施例 3-24	J-24	A	A
實施例 3-25	J-25	A	A
實施例 3-26	J-26	A	A
實施例 3-27	J-27	A	A
實施例 3-28	J-28	A	A
實施例 3-29	J-29	A	A
實施例 3-30	J-30	A	A
比較例 3-1	CJ-1	B	B

【0203】 根據表 2 及表 3 的結果可知，與由比較例的抗蝕劑底層膜形成用組成物形成的抗蝕劑底層膜相比較，由實施例的抗蝕劑

底層膜形成用組成物形成的抗蝕劑底層膜的抗蝕劑圖案矩形性及蝕刻後的缺陷抑制性優異。

[產業上的可利用性]

【0204】 藉由本發明的抗蝕劑底層膜形成用組成物，可形成抗蝕劑圖案矩形性優異的膜。藉由本發明的半導體基板的製造方法，由於使用能夠形成抗蝕劑圖案矩形性優異的抗蝕劑底層膜的抗蝕劑底層膜形成用組成物，因此可有效率地製造半導體基板。因此，該些可較佳地用於料想今後將進一步進行微細化的半導體元件的製造等。

【符號說明】

【0205】

無