

202437015



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202437015 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 16 日

(21) 申請案號：113104140

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 02 日

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

G03F7/26 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30) 優先權：2023/02/03

日本

2023-015575

(71) 申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：上林哲 KAMIBAYASHI, SATOSHI (JP)；岸岡高廣 KISHIOKA, TAKAHIRO (JP)

(74) 代理人：黃瑞賢

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 63 頁

(54) 名稱

用於減輕環境負荷之光阻下層膜形成用組成物

(57) 摘要

本發明之光阻下層膜形成用組成物係含有第一成分及溶劑；

前述第一成分係具有芳香族環、至少一個藉由單鍵而與前述芳香族環直接鍵結之氧原子、及至少一個酚性羥基以外的羥基；且

前述溶劑中，相對於前述溶劑，係含有 50 質量%以上的水。

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

用於減輕環境負荷之光阻下層膜形成用組成物

### 【中文】

本發明之光阻下層膜形成用組成物係含有第一成分及溶劑；

前述第一成分係具有芳香族環、至少一個藉由單鍵而與前述芳香族環直接鍵結之氧原子、及至少一個酚性羥基以外的羥基；且

前述溶劑中，相對於前述溶劑，係含有50質量%以上的水。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

用於減輕環境負荷之光阻下層膜形成用組成物

### 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種光阻下層膜形成用組成物、光阻下層膜、半導體加工用基板、半導體元件之製造方法、及圖案形成方法。

### 【先前技術】

【0002】 過去在半導體元件之製造中，已藉由使用光阻劑組成物之微影來進行微細加工。前述微細加工係如下加工法：在矽晶圓上形成光阻劑組成物的薄膜，對於其上經由描繪有半導體元件的圖案之光罩圖案照射紫外線等活性能量射線，進行顯影，並將所獲得之光阻圖案作為保護膜來對矽晶圓進行蝕刻處理。

【0003】 然而，隨著近年來半導體元件的高集積度化持續發展，活性能量射線從基板之漫反射及駐波之影響已成為一大問題。因此，已廣泛研究一種在光阻劑與基板之間設置作為光阻下層膜之抗反射膜（Bottom Anti-Reflective Coating：BARC）之方法。

【0004】 例如，本申請人已提出一種抗反射膜形成組成物，其抗反射光效果高，不會發生與光阻層之互混，可獲得優異的光阻圖案及寬廣的聚焦深度邊限，並且可獲得所具有之乾蝕刻速度大於光阻之微影用抗反射膜（參照專利文獻1）。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

**【0005】**

〔專利文獻 1〕國際公開第 2003/017002 號說明書

**【發明內容】**

〔發明所欲解決之技術問題〕

**【0006】** 光阻下層膜形成用組成物，一般而言係會使聚合物溶解於有機溶劑之有機溶劑系的組成物。

從揮發性有機溶劑對環境的影響及處理塗料之作業員的健康方面等而言，正積極考慮將有機溶劑系的塗料等替換成水性塗料。

光阻下層膜形成用組成物係在無塵室中使用，因此揮發性有機溶劑既不易釋放至環境中，作業員也不會接觸到有機溶劑。

然而，從處理廢液之方面、有機溶劑系的組成物具可燃性而需在處理及運輸上注意之方面而言，理想係水性的組成物。

**【0007】** 本發明之目的在於提供一種將水利用於溶劑之光阻下層膜形成用組成物、光阻下層膜、半導體加工用基板、半導體元件之製造方法、及圖案形成方法。

〔技術手段〕

**【0008】** 本發明人為了解決上述課題而進行深入研究後，發現上述課題

可獲解決，從而完成具有以下要旨之本發明。

即，本發明係包含以下。

〔1〕一種光阻下層膜形成用組成物，其係含有第一成分及溶劑；

前述第一成分係具有芳香族環、至少一個藉由單鍵而與前述芳香族環直接鍵結之氧原子、及至少一個酚性羥基以外的羥基；且

前述溶劑中，相對於前述溶劑，係含有50質量%以上的水。

〔2〕一種光阻下層膜形成用組成物，其係含有第一成分、第二成分及溶劑；

前述第一成分係具有芳香族環、及至少一個藉由單鍵而與前述芳香族環直接鍵結之氧原子；

前述第二成分為水溶性聚合物；

前述第一成分與前述第二成分的質量比率（第一成分：第二成分）為99：1～50：50；且

前述溶劑中，相對於前述溶劑，係含有50質量%以上的水。

〔3〕如項〔1〕所述之光阻下層膜形成用組成物，其中含有水溶性聚合物之第二成分。

〔4〕如項〔3〕所述之光阻下層膜形成用組成物，其中，前述第一成分與前述第二成分的質量比率（第一成分：第二成分）為99：1～50：50。

〔5〕如項〔1〕所述之光阻下層膜形成用組成物，其中，前述第一成分係具有芳香族環、至少兩個藉由單鍵而與前述芳香族環直接鍵結之氧原子、及至少一個酚性羥基以外的羥基。

〔6〕如項〔2〕所述之光阻下層膜形成用組成物，其中，前述第一成分係

具有芳香族環、及至少兩個藉由單鍵而與前述芳香族環直接鍵結之氧原子。

〔7〕如項〔1〕至〔3〕中任一項所述之光阻下層膜形成用組成物，其中，前述第一成分係具有黃酮結構及黃烷酮結構中至少任一種。

〔8〕如項〔1〕至〔4〕中任一項所述之光阻下層膜形成用組成物，其中，前述第一成分係具有槲皮素（quercetin）結構。

〔9〕如項〔8〕所述之光阻下層膜形成用組成物，其中，前述第一成分為下列至少任一種：

$\alpha$ -葡糖基蘆丁（ $\alpha$ -glucosylrutin）、

曲克蘆丁（troxerutin）、以及

槲皮素及槲皮素配糖體中至少任一種與含環氧基之化合物的反應生成物。

〔10〕如項〔9〕所述之光阻下層膜形成用組成物，其中，前述含環氧基之化合物為具有至少一個環氧基之脂肪族環氧化合物。

〔11〕如項〔2〕或〔3〕所述之光阻下層膜形成用組成物，其中，前述水溶性聚合物為選自聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚苯乙烯磺酸、及水溶性纖維素中至少任一種。

〔12〕如項〔1〕至〔11〕中任一項所述之光阻下層膜形成用組成物，其中進一步含有交聯劑。

〔13〕如項〔1〕至〔12〕中任一項所述之光阻下層膜形成用組成物，其中進一步含有硬化觸媒。

〔14〕一種光阻下層膜，其係如項〔1〕至〔13〕中任一項所述之光阻下層膜形成用組成物的硬化物。

〔15〕一種半導體加工用基板，其係具備：

半導體基板、及

如項〔14〕所述之光阻下層膜。

〔16〕一種半導體元件之製造方法，其係包含：

在半導體基板上，使用如項〔1〕至〔13〕中任一項所述之光阻下層膜形成用組成物來形成光阻下層膜之步驟；及

在前述光阻下層膜上，形成光阻膜之步驟。

〔17〕一種圖案形成方法，其係包含：

在半導體基板上，使用如項〔1〕至〔13〕中任一項所述之光阻下層膜形成用組成物來形成光阻下層膜之步驟；

在前述光阻下層膜上，形成光阻膜之步驟；

對前述光阻膜照射光或電子束，接著對前述光阻膜進行顯影，從而獲得光阻圖案之步驟；及

將前述光阻圖案用作遮罩，對前述光阻下層膜進行蝕刻之步驟。

〔發明之效果〕

**【0009】** 根據本發明，可提供一種將水利用於溶劑之光阻下層膜形成用組成物、光阻下層膜、半導體加工用基板、半導體元件之製造方法、及圖案形成方法。可減少過去本領域使用之有機溶劑的使用量，並有助於減輕環境負荷。

**【實施方式】**

**【0010】** （光阻下層膜形成用組成物）

本發明之光阻下層膜形成用組成物之一實施型態係含有第一成分及水。

本發明之光阻下層膜形成用組成物之一實施型態係含有第一成分、第二成分及水。

**【0011】** <第一成分>

第一成分為有機化合物。

第一成分例如為光阻下層膜形成用組成物中可與第二成分併用之成分。第一成分為溶解於溶劑之有機化合物，以便作為光阻下層膜形成用組成物來使用。

第一成分的分子量無特別限制，第一成分可為低分子化合物或高分子化合物。

**【0012】** 作為第一成分之有機化合物，例如係具有芳香族環、及至少一個藉由單鍵而與芳香族環直接鍵結之氧原子。

作為第一成分之有機化合物，例如係具有芳香族環、及至少兩個藉由單鍵而與芳香族環直接鍵結之氧原子。

作為第一成分之有機化合物，例如係具有芳香族環、至少一個藉由單鍵而與芳香族環直接鍵結之氧原子、及至少一個酚性羥基以外的羥基。

作為第一成分之有機化合物，例如係具有芳香族環、至少兩個藉由單鍵而與芳香族環直接鍵結之氧原子、及至少一個酚性羥基以外的羥基。

作為第一成分之有機化合物，例如係具有芳香族環、至少兩個藉由單鍵而與芳香族環直接鍵結之氧原子、及至少兩個酚性羥基以外的羥基。

藉由第一成分具有芳香族環，可賦予由光阻下層膜形成用組成物所獲得之光阻下層膜優異的耐溶劑性及優異的抗反射性能。

【0013】 又，作為第一成分之有機化合物可具有酚性羥基，亦可不具有酚性羥基。

酚性羥基以外的羥基可列舉例如與不構成芳香族環之碳原子鍵結之羥基。此種羥基可列舉例如藉由環氧基的開環反應而生成之羥基、糖所具有之羥基等。

【0014】 作為第一成分之有機化合物，就其i射線（365nm）的吸光性優異之方面而言，理想係具有黃酮結構及黃烷酮結構中至少任一種，更理想係具有黃酮醇結構，特別理想係具有槲皮素結構。

於此，黃酮結構係意指下述式（f-1）表示之黃酮本身、及黃酮之至少一個氫原子經取代之結構。

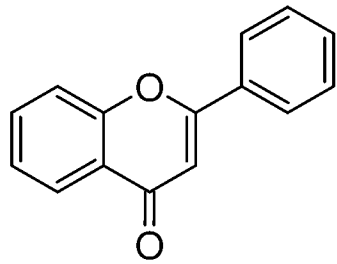
黃烷酮結構係意指下述式（f-2）表示之黃烷酮本身、及黃烷酮之至少一個氫原子經取代之結構。

黃酮醇結構係意指下述式（f-3）表示之黃酮醇本身、及黃酮醇之至少一個氫原子經取代之結構。

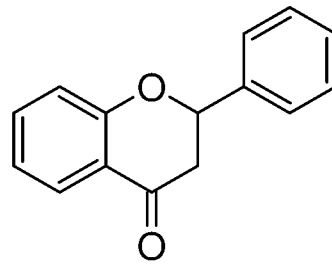
槲皮素結構係意指下述式（q）表示之槲皮素本身、及槲皮素之至少一個氫原子經取代之結構。

又，槲皮素結構為黃酮醇結構的一例。黃酮醇結構為黃酮結構的一例。因此，當某一化合物具有槲皮素結構之情形時，該化合物係具有黃酮醇結構。此外，該化合物係具有黃酮結構。

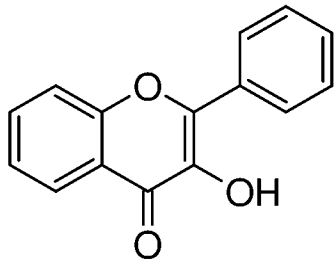
〔化1〕



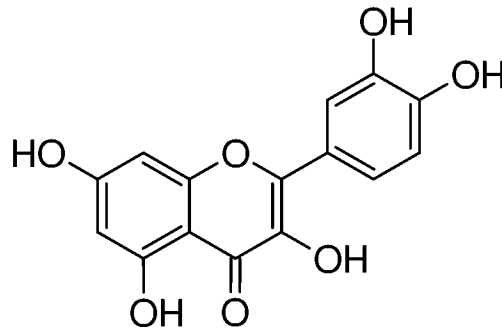
(f-1)



(f-2)



(f-3)



(q)

【0015】 於此，本發明中，芳香族環可為單環或縮合環。此外，芳香族環可為芳香族烴環或芳香族雜環。

芳香族烴環可列舉例如：苯環、萘環、蒽環、菲環、蔥環、芘環等。

芳香族雜環可列舉例如：噻吩環、吡咯環、咪唑環、噁唑環、噻唑環、吡啶環、嗒吡環、嘧啶環、吡嗪環、喹啉環、吲哚環、吲唑環、苯并三唑環、喹啉環、吡啶環、吡喃酮（chromanone）環、色酮（chromone）環等。

黃酮結構、黃酮醇結構、及槲皮素結構中之苯環及色酮環係各自為本發明中之芳香族環。

黃烷酮結構中之苯環及吡喃酮環係各自為本發明中之芳香族環。

【0016】 此外，本發明中，黃酮醇及槲皮素中之-OH基的氧原子係藉由單鍵而與芳香族環直接鍵結之氧原子。當黃酮醇及槲皮素中之-OH基的氫原子經取代之情形時，該氧原子係藉由另一單鍵而與構成該芳香族環之原子以外的

其他原子鍵結。

【0017】 作為第一成分之有機化合物，理想為具有黃酮結構及黃烷酮結構中至少任一種之化合物。

此外，作為第一成分之有機化合物，理想為具有黃酮結構及黃烷酮結構中至少任一種之化合物與含環氧基之化合物的反應生成物。

【0018】 具有黃酮結構之化合物的例示可列舉例如黃酮類、黃酮醇類等。

【0019】 作為具有黃酮結構之化合物之黃酮醇類可列舉例如槲皮素、槲皮素衍生物等。

槲皮素衍生物可列舉例如槲皮素配糖體。

此種槲皮素配糖體可列舉例如：槲皮苷、異槲皮苷、金絲桃苷、蘆丁、曲克蘆丁、 $\alpha$ -葡糖基蘆丁等。

此等亦可為水合物。

以下示出槲皮素水合物、槲皮苷、異槲皮苷、金絲桃苷、蘆丁水合物、曲克蘆丁、 $\alpha$ -葡糖基蘆丁的結構作為參考。

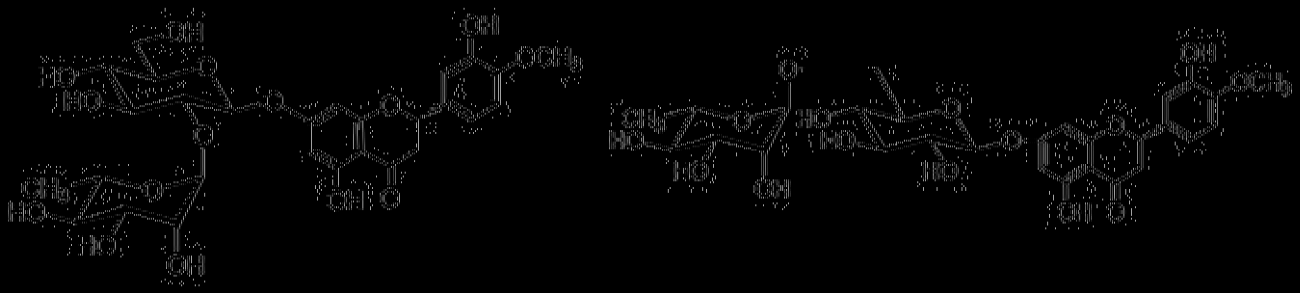
【0020】 · 槲皮素水合物 (Quercetin Hydrate)

· 槲皮苷 (Quercitrin)

[化2]







(0027) 具有黃烷酮結構之化合物的其他例示可列舉例如柚皮素、柚皮素衍生物等。

柚皮素衍生物可列舉例如柚皮素醣糖體。

此種柚皮素醣糖體可列舉例如柚苷等。

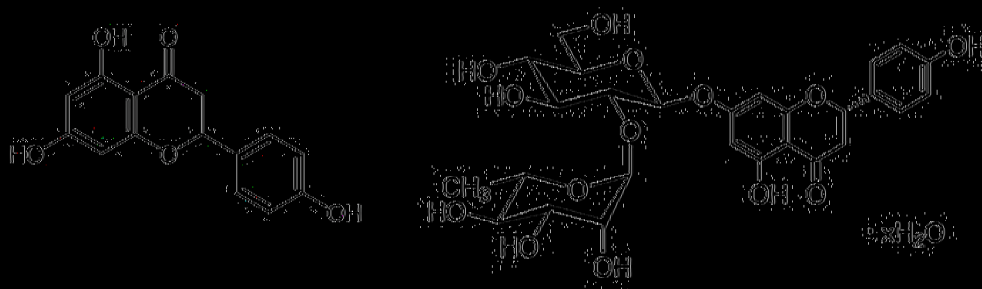
此等亦可為水合物。

以下示出柚皮素、柚苷水合物的結構作為參考。

(0028) 。柚皮素 (Naringenin)

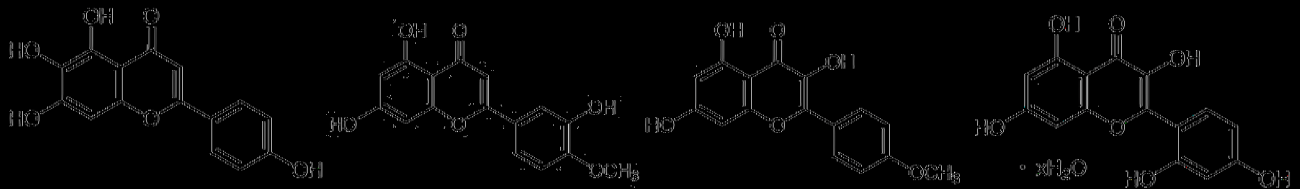
。柚苷水合物 (Naringin Hydrate)

[化8]



具有黃酮結構之化合物的其他例示可列舉例如：白楊素、黃芩素、高良薑素、芹菜素、漢黃芩素、刺楸素、木犀草素、山柰酚、野黃芩素、香葉木素、山柰素、桑色素、異鼠李素、楊梅黃酮、黃芩四甲基醚 (Scutellarein Tetramethyl Ether)、澤蘭林素、淫羊藿素、橘皮素、川陳皮素等。此等亦可為水合物。





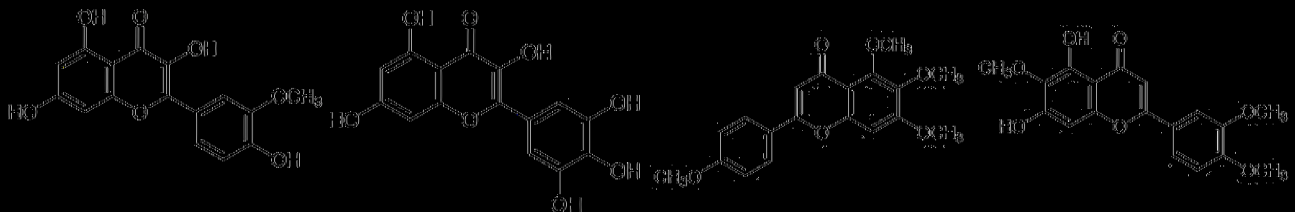
〔0032〕 ◦ 異鼠李素 (Isorhamnetin)

◦ 楊梅黃酮 (Myricetin)

◦ 黃芩四甲基醚 (Scutellarein Tetramethyl Ether)

◦ 澤蘭林素 (Eupatilin)

〔化12〕

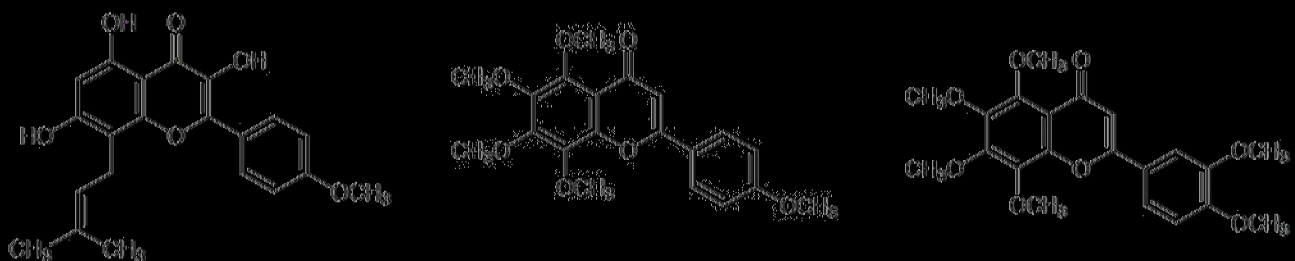


〔0033〕 ◦ 淫羊藿素 (Icaritin)

◦ 橘皮素 (Tangeretin)

◦ 川陳皮素 (Nobiletin)

〔化13〕



〔0034〕 用以獲得反應生成物之含環氧基之化合物只要係具有至少一個環氧基之化合物，則無特別限制。

〔0035〕 含環氧基之化合物中之環氧基的數量可列舉例如1~4，理想為1

或2。

【0036】 含環氧基之化合物可列舉例如脂肪族環氧化合物、芳香族環氧化合物等。從對水的溶解性之方面而言，此等之中理想為脂肪族環氧化合物。

【0037】 脂肪族環氧化合物可列舉例如：環氧丙醇、脂肪族醇的環氧丙基醚化物、脂肪族多元醇或其環氧烷加成物的聚環氧丙基醚化物等。

脂肪族環氧化合物具體可列舉：環氧丙醇、烯丙基環氧丙基醚、丁基環氧丙基醚、2-乙基己基環氧丙基醚、C12~C13混合烷基環氧丙基醚、1,4-丁二醇二環氧丙基醚、1,6-己二醇二環氧丙基醚、丙三醇的三環氧丙基醚、三羥甲基丙烷的三環氧丙基醚、山梨糖醇的四環氧丙基醚、二新戊四醇的六環氧丙基醚、聚乙二醇的二環氧丙基醚、聚丙二醇的二環氧丙基醚、新戊二醇的二環氧丙基醚等多元醇的環氧丙基醚，還有對於丙二醇、三羥甲基丙烷、丙三醇等脂肪族多元醇加成一種或兩種以上環氧烷而獲得之聚醚多元醇的聚環氧丙基醚化物、脂肪族高級醇的單環氧丙基醚及環氧化聚丁二烯等。

此外，亦可列舉二羥甲基三環癸烷二環氧丙基醚、三環癸烷二環氧丙基醚等具有三環癸烷結構及環氧丙基醚基之化合物。

此外，亦可列舉在含有橡膠成分且含有可與環氧基反應而形成共價鍵之基團之主鏈骨架上使具有兩個以上環氧丙基醚基之脂肪族型的環氧丙基醚型環氧化合物反應而獲得之化合物。

【0038】 脂肪族環氧化合物可使用市售品，可列舉例如：DENACOL EX-121、DENACOL EX-171、DENACOL EX-192、DENACOL EX-211、DENACOL EX-212、DENACOL EX-252、DENACOL EX-313、DENACOL EX-314、DENACOL EX-321、DENACOL EX-411、DENACOL EX-421、

DENACOL EX-512、DENACOL EX-521、DENACOL EX-611、DENACOL EX-612、DENACOL EX-614、DENACOL EX-622、DENACOL EX-810、DENACOL EX-811、DENACOL EX-850、DENACOL EX-851、DENACOL EX-821、DENACOL EX-830、DENACOL EX-832、DENACOL EX-841、DENACOL EX-861、DENACOL EX-911、DENACOL EX-941、DENACOL EX-920、DENACOL EX-931（長瀨ChemteX股份有限公司製）；EPOLIGHT M-1230、EPOLIGHT 40E、EPOLIGHT 100E、EPOLIGHT 200E、EPOLIGHT 400E、EPOLIGHT 70P、EPOLIGHT 200P、EPOLIGHT 400P、EPOLIGHT 1500NP、EPOLIGHT 1600、EPOLIGHT 80MF、EPOLIGHT 100MF（共榮社化學股份有限公司製）；ADEKA GLYCIROL ED-503、ADEKA GLYCIROL ED-503G、ADEKA GLYCIROL ED-506、ADEKA GLYCIROL ED-523T（艾迪科（ADEKA）公司製）等。

**【0039】** 脂肪族環氧化合物中之環氧基亦可為脂環式環氧基。當環氧基為脂環式環氧基之情形時，脂肪族環氧化合物（以下有時稱為「脂環式環氧化合物」）並無特別限制。

脂環式環氧化合物係具有環氧環烴烷（cycloalkane oxide）結構且不具有芳香族環之化合物。

環氧環烴烷結構係用氧化劑將含環己烯環之化合物或含環戊烯環之化合物環氧化而獲得之如環氧環己烷結構或環氧環戊烷結構等脂肪族環與環氧環共有環結構的一部分之結構。

又，脂環式環氧化合物係可具有環氧環烴烷結構的環氧基。因此，如4,5-環氧環己烷-1,2-二甲酸二環氧丙酯等具有環氧環烴烷結構及不與脂肪族環共有

環結構的一部分之環氧基之物質亦屬於脂環式環氧化合物。

【0040】 脂環式環氧化合物所具有之環氧環烴烷結構可列舉環氧環戊烷結構（五元環）、環氧環己烷結構（六元環）等，其係視構成環烴烷之碳數而定。

【0041】 脂環式環氧化合物可列舉例如：3,4-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己烷甲酸酯、3,4-環氧-1-甲基環己基-3,4-環氧-1-甲基己烷甲酸酯、6-甲基-3,4-環氧環己基甲基-6-甲基-3,4-環氧環己烷甲酸酯、3,4-環氧-3-甲基環己基甲基-3,4-環氧-3-甲基環己烷甲酸酯、3,4-環氧-5-甲基環己基甲基-3,4-環氧-5-甲基環己烷甲酸酯、2-(3,4-環氧環己基-5,5-螺-3,4-環氧)環己烷-間二噁烷、雙(3,4-環氧環己基甲基)己二酸酯、亞甲基雙(3,4-環氧環己烷)、丙烷-2,2-二基-雙(3,4-環氧環己烷)、2,2-雙(3,4-環氧環己基)丙烷、二環戊二烯二環氧化物、伸乙基雙(3,4-環氧環己烷甲酸酯)、環氧六氫鄰苯二甲酸二辛酯、環氧六氫鄰苯二甲酸二-2-乙基己酯、1-環氧乙基-3,4-環氧環己烷、1,2-環氧-2-環氧乙基環己烷、 $\alpha$ -氧化蒎烯（ $\alpha$ -pinene oxide）、 $\epsilon$ -己內酯改性3',4'-環氧環己基甲基-3,4-環氧環己烷甲酸酯等。

【0042】 脂環式環氧化合物可使用市售品，可列舉例如：Union Carbide 公司製UVR6105、UVR6110及UVR6128；大賽璐化學股份有限公司製CELLOXIDE 2021P、CELLOXIDE 2081、CELLOXIDE 2083、CELLOXIDE 2085、CELLOXIDE 2000、CELLOXIDE 3000、CYCLOMER A200、CYCLOMER M100、CYCLOMER M101、EPOLEAD GT-301、EPOLEAD GT-302、EPOLEAD GT-401、EPOLEAD GT-403、ETHB、EPOLEAD HD300；JXTG能源公司製THI-DE、DE-102、DE-103等。

【0043】 芳香族環氧化合物可列舉例如：

雙酚A、雙酚F等具有至少一個芳香族環之多元酚或其環氧烷加成物的聚環氧丙基醚化物；

間苯二酚及對苯二酚、鄰苯二酚等具有兩個以上酚性羥基之芳香族化合物的聚環氧丙基醚化物；

苯基二甲醇及苯基二乙醇、苯基二丁醇等具有兩個以上醇性羥基之芳香族化合物的聚環氧丙基醚化物；

鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、偏苯三甲酸等具有兩個以上羧基之多元酸芳香族化合物的聚環氧丙酯；

二乙烯基苯的二環氧化物；

N,N-二環氧丙基苯胺及其衍生物等環氧丙基胺化合物等。

此外，亦可列舉在含有橡膠成分且含有可與環氧基反應而形成共價鍵之基團之主鏈骨架上使具有兩個以上環氧丙基醚基之芳香族環氧化合物反應而獲得之化合物。

【0044】 芳香族環氧化合物可使用市售品，可列舉例如：DENACOL EX-141、EX-142、EX-145、EX-146、DENACOL EX-147、DENACOL EX-201、DENACOL EX-203、DENACOL EX-711、DENACOL EX-721、EX-731、ONCOAT EX-1020、ONCOAT EX-1030、ONCOAT EX-1040、ONCOAT EX-1050、ONCOAT EX-1051、ONCOAT EX-1010、ONCOAT EX-1011、ONCOAT 1012（長瀨ChemteX股份有限公司製）；OGSOL PG-100、OGSOL EG-200、OGSOL EG-210、OGSOL EG-250（大阪燃氣化學股份有限公司製）；HP4032、HP4032D、HP4700（DIC股份有限公司製）；E SN-475V（東都化成股份有限公司製）

司製)；YX8800(三菱化學股份有限公司製)；MARPROOF G-0105SA、MARPROOF G-0130SP(日油股份有限公司製)；ADEKA RESIN EP-4000、ADEKA RESIN EP-4005、ADEKA RESIN EP-4100、ADEKA RESIN EP-4901、EP-3950S、EP-3950L、EP-3980S、ADEKA GLYCIROL ED-501、ADEKA GLYCIROL ED-501、509S、529(艾迪科股份有限公司製)；TECHMORE VG-3101L(Printec股份有限公司製)等。

【0045】 含環氧基之化合物的分子量無特別限制，理想為74~2,000，更理想為74~1,500，特別理想為74~1,000。

又，環氧丙醇的分子量為74。

【0046】 用以獲得反應生成物之反應理想為酚性羥基與環氧基之反應。藉由該反應，使得環氧基開環，並生成酚性羥基以外的羥基。

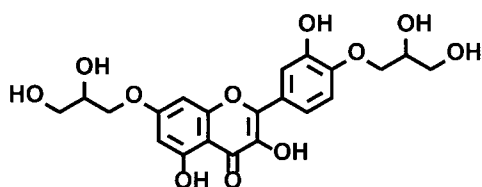
【0047】 在合成反應生成物時，具有黃酮結構及黃烷酮結構中至少任一種之化合物(F)與含環氧基之化合物(E)的使用質量比(F:E)理想為10:1~1:5，更理想為5:1~1:3。

【0048】 用以獲得反應生成物之反應例如可在觸媒存在下進行。觸媒例如為：四丁基溴化鎘、乙基三苯基溴化鎘等四級鎘鹽；苄基三乙基氯化銨等四級銨鹽。相對於用於反應之聚合物原料的總質量，觸媒的使用量可從0.1~10質量%的範圍內選擇使用適量。進行聚合反應的溫度及時間，例如可從80~160°C、2~50小時的範圍內選擇最佳條件。

【0049】 以下示出反應生成物的一例。

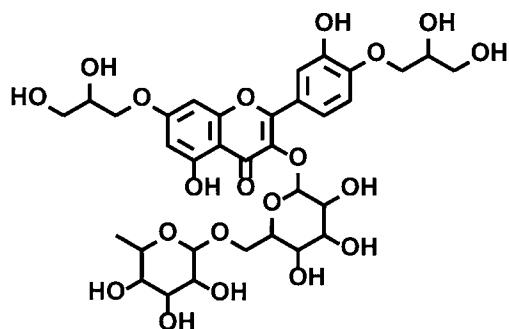
以下一例為槲皮素與環氧丙醇的反應生成物。

[化14]



以下一例為蘆丁與環氧丙醇的反應生成物。

[化15]



【0050】 第一成分的分子量無特別限制。

從對水的溶解性之觀點而言，第一成分的重量平均分子量越小越理想。

第一成分的重量平均分子量例如為300~100,000，理想為300~50,000，更理想為300~10,000，特別理想為300~5,000。

【0051】 光阻下層膜形成用組成物之膜構成成分中第一成分的含量無特別限制，相對於膜構成成分，理想為25質量%~99質量%，更理想為50質量%~90質量%，特別理想為60質量%~80質量%。

又，膜構成成分係指光阻下層膜形成用組成物中溶劑以外的成分。

【0052】 <第二成分>

第二成分係用於提升光阻下層膜形成用組成物的塗布性。

第二成分為水溶性聚合物。

第二成分係與第一成分不同的化合物。

【0053】 水溶性聚合物係在25°C下對於100g的水可溶解1g以上之高分子

化合物，理想係在25°C下對於100g的水可溶解5g以上之高分子化合物，更理想係在25°C下對於100g的水可溶解10g以上之高分子化合物。

**【0054】** 水溶性聚合物無特別限制，可列舉例如：聚乙烯醇、水溶性纖維素、聚乙二醇（PEG）、聚環氧乙烷（PEO）、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸、聚苯乙烯磺酸、聚乙烯乙醯胺等。

**【0055】** 聚乙烯醇係指對於聚乙酸乙烯酯進行水解使得聚乙酸乙烯酯分子中之乙醯基轉變為羥基而獲得之聚合物。該羥基的比例以莫耳%表示之值稱為皂化度。已知聚乙烯醇係視其皂化度而具有各種性質。例如，一般已知聚乙酸乙烯酯（皂化度0莫耳%）係非水溶性，皂化度100莫耳%的聚乙烯醇係水溶性。在聚乙烯醇中，皂化度在60莫耳%以下則對水的溶解性變差，皂化度在30莫耳%以下則實質上完全不會溶解。反之，皂化度過高則溶解性仍會變低，皂化度在85~90莫耳%係溶解性最高。本發明中，理想係使用皂化度70莫耳%以上的聚乙烯醇。一般而言，皂化度越高則顯影液耐性越良好，因此理想係使用皂化度75莫耳%以上的聚乙烯醇。然而，反之，如果皂化度過高則會有組成物的保存穩定性（不溶解性異物的產生）變差之傾向，因此聚乙烯醇的皂化度理想為99莫耳%以下，更理想為98莫耳%以下。

**【0056】** 聚乙烯醇的聚合度通常係以4質量%水溶液的黏度（20°C）表示，一般而言係1~80cps（mPa·s）左右。本發明中所使用之聚乙烯醇之中，理想係具有1cps以上的黏度，更理想係具有2cps以上的黏度。此外，黏度上限理想為70cps，黏度上限更理想為65cps、50cps、40cps、30cps、20cps、10cps、8cps、或5cps。黏度範圍例如為1~20cps、2~10cps、3~8cps。

**【0057】** 聚乙烯醇係其羥基的一部分可經烷基醚基、烷氧基甲基、或乙

醯基乙酸酯基等取代並改性。

**【0058】** 水溶性纖維素無特別限制，可列舉例如：甲基纖維素、乙基纖維素等烷基纖維素；羥乙基纖維素、羥丙基纖維素等羥烷基纖維素；羥乙基甲基纖維素、羥丙基甲基纖維素等羥烷基烷基纖維素等。

此等之中，更理想為羥丙基纖維素。

**【0059】** 羥丙基纖維素，各公司有市售黏度不同的各種製品，且皆可用於本發明。羥丙基纖維素的2質量%水溶液（20°C）黏度無特別限制，可視目的而適宜選擇，理想為2.0mPa·s（厘泊，cps）以上4,000mPa·s（厘泊，cps）以下。

此外，羥丙基纖維素的黏度可以認為係取決於羥丙基纖維素的重量平均分子量、取代度、及分子量。

**【0060】** 羥丙基纖維素的重量平均分子量無特別限制，可視目的而適宜選擇，理想為15,000以上400,000以下。又，重量平均分子量係例如可使用凝膠滲透層析儀（GPC）進行測定。

**【0061】** 羥丙基纖維素的市售品無特別限制，可視目的而適宜選擇，可列舉例如以下市售品。

- 分子量15,000以上30,000以下且黏度2.0mPa·s以上2.9mPa·s以下的HPC-SSL等（日本曹達公司製）
- 分子量30,000以上50,000以下且黏度3.0mPa·s以上5.9mPa·s以下的HPC-SL等（日本曹達公司製）
- 分子量55,000以上70,000以下且黏度6.0mPa·s以上10.0mPa·s以下的HPC-L等（日本曹達公司製）

• 分子量110,000以上150,000以下且黏度150mPa·s以上400mPa·s以下的HPC-M等（日本曹達公司製）

• 分子量250,000以上400,000以下且黏度1,000mPa·s以上4,000mPa·s以下的HPC-H等（日本曹達公司製）

此等之中，理想為分子量15,000以上30,000以下且黏度2.0mPa·s以上2.9mPa·s以下的HPC-SSL。

又，上述市售品中，分子量係使用凝膠滲透層析儀（GPC）進行測定，黏度係使用2質量%水溶液（20°C）進行測定。

**【0062】** 聚乙烯吡咯烷酮可列舉例如：N-乙基-2-吡咯烷酮、N-乙基-4-吡咯烷酮等乙基吡咯烷酮的均聚物（homopolymer）；或乙基吡咯烷酮與乙酸乙烯酯、 $\alpha$ -烯烴、苯乙烯等之共聚物。此外，聚乙烯吡咯烷酮亦可為三維交聯物。

理想係使用以費肯歇爾法（Fikentscher）之公式中之K值為60以上的聚乙烯吡咯烷酮，特別理想係級數為K-60~K-120；數平均分子量理想為30,000以上280,000以下。

**【0063】** 聚苯乙烯磺酸可列舉例如：聚(3-苯乙烯磺酸)、聚(4-苯乙烯磺酸)、聚(3,5-苯乙烯磺酸)等磺酸基在聚苯乙烯的苯環上進行取代之化合物。磺酸基在苯環上的取代數量理想為1以上5以下，再更理想為1。此外，磺酸基的取代位置可為鄰位（位置1或位置5）、間位（位置2或位置4）或對位（位置3）。其中，理想為間位（位置2或位置4）。構成聚苯乙烯磺酸之單元可為一種或兩種以上。當構成聚苯乙烯磺酸之單元有兩種以上之情形時，可由磺酸基的取代數量及取代位置相異之複數個單元構成。而且，亦可構成為含有未進行磺

酸基取代之單元（即源自苯乙烯之單元）。惟，在此情形下，聚苯乙烯磺酸並非僅由源自苯乙烯之單元構成。

**【0064】** 光阻下層膜形成用組成物中第二成分（水溶性聚合物）的含量無特別限制。

**【0065】** 可藉由在光阻下層膜形成用組成物中添加少量的第二成分來提升光阻下層膜形成用組成物的塗布性。

因此，光阻下層膜形成用組成物中第一成分與第二成分的質量比率（第一成分：第二成分）理想為99：1～50：50，更理想為99：1～75：25，特別理想為99：1～90：10。

**【0066】** <交聯劑>

光阻下層膜形成用組成物理想係含有交聯劑。

光阻下層膜形成用組成物中作為任意成分所含之交聯劑例如係具有自身單獨反應之官能基。

交聯劑可列舉例如：六甲氧基甲基三聚氰胺、四甲氧基甲基苯代三聚氰胺、1,3,4,6-肆(甲氧基甲基)乙炔脲（四甲氧基甲基乙炔脲）（POWDERLINK〔註冊商標〕1174）、1,3,4,6-肆(丁氧基甲基)乙炔脲、1,3,4,6-肆(經甲基)乙炔脲、1,3-雙(經甲基)脲、1,1,3,3-肆(丁氧基甲基)脲及1,1,3,3-肆(甲氧基甲基)脲等。

**【0067】** 此外，交聯劑亦可為國際公開第2017/187969號公報中所記載之一分子中具有2～6個與氮原子鍵結之下述式（1d）表示之取代基之含氮化合物。

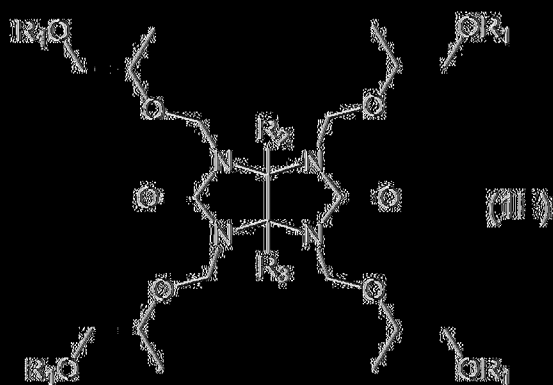
**【0068】** 〔化16〕



(式(1d)中， $R_1$ 表示甲基或乙基。\*表示與氮原子鍵結之鍵結鍵。)

(0069) 前述一分子中具有2~6個式(1d)表示之取代基之含氮化合物可為下述式(1E)表示之乙炔胺衍生物。

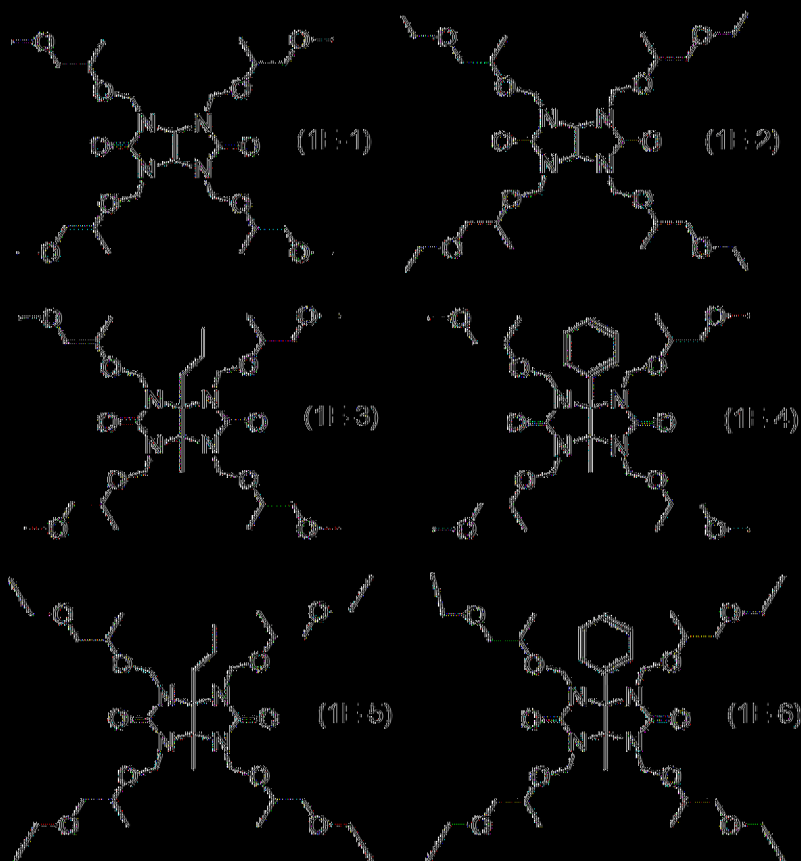
(0070) [化:17]



(式(1E)中，四個 $R_1$ 各自獨立表示甲基或乙基， $R_2$ 及 $R_3$ 各自獨立表示氮原子、碳原子數1~4的烷基、或苯基。)

(0071) 前述式(1E)表示之乙炔胺衍生物可列舉例如下述式(1E-1)~式(1E-6)表示之化合物。

(0072) [化:18]



〔0073〕 前述一分子中具有2~6個式(1d)表示之取代基之含氮化合物，係可藉由使一分子中具有2~6個與氮原子鍵結之下述式(2d)表示之取代基之含氮化合物與下述式(3d)表示之至少一種化合物反應來獲得。

〔0074〕 〔化:19〕



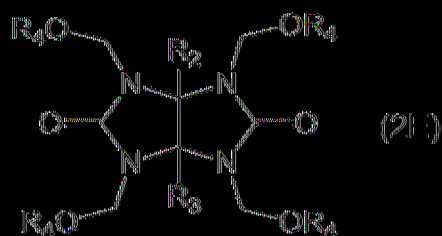
(式(2d)及式(3d)中， $R_1$ 表示甲基或乙基， $R_2$ 表示碳原子數1~4的烷基。\*表示與氮原子鍵結之鍵結鍵。)

〔0075〕 前述式(1B)表示之乙炔脈衍生物，係可藉由使下述式(2B)表示之乙炔脈衍生物與前述式(3d)表示之至少一種化合物反應來獲得。

(0076) 前述一分子中只有2~6個式(2d)表示之取代基之含氮化合物

例如係下述式(2E)表示之乙炔脈衍生物。

(0077) [化20]

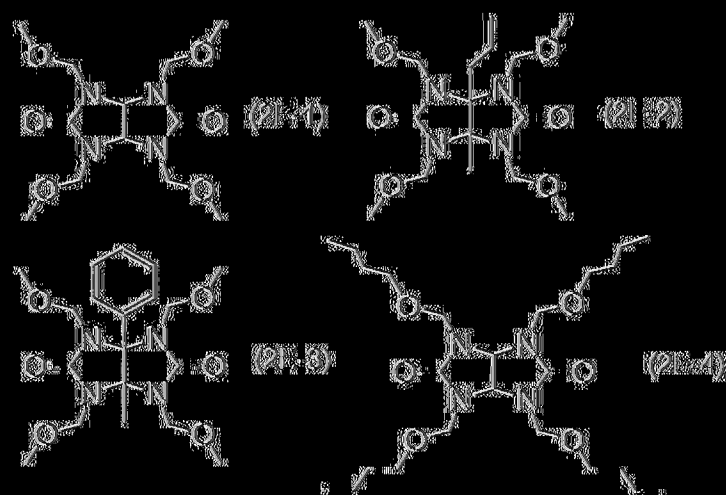


(式(2E)中，R<sub>2</sub>及R<sub>3</sub>各自獨立表示氮原子、碳原子數1~4的烷基、或苯基，R<sub>4</sub>各自獨立表示碳原子數1~4的烷基。)

(0078) 前述式(2E)表示之乙炔脈衍生物可列舉例如下述式(2E.1)

~式(2E.4)表示之化合物。而且，前述式(3d)表示之化合物可列舉例如下述式(3d.1)及式(3d.2)表示之化合物。

(0079) [化21]



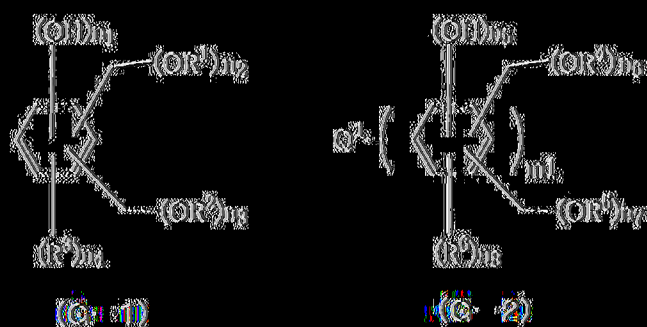
[化22]



(0080) 前述一分子中只有2~6個與氮原子鍵結之式(1d)表示之取代基之含氮化合物相關內容，係將WO 2017/187969號公報所有公開內容援用至本申請中。

(0081) 此外，上述交聯劑亦可為國際公開2014/208542號公報中所記載之下述式(G-1)或式(G-2)表示之交聯性化合物。

(0082) [化23]



(式中， $Q^1$ 表示單鍵或 $m_1$ 價有機基， $R^1$ 及 $R^4$ 各自表示碳原子數2至10的烷基、或具有碳原子數1至10的烷氧基之碳原子數2至10的烷基， $R^2$ 及 $R^5$ 各自表示氮原子或甲基， $R^3$ 及 $R^6$ 各自表示碳原子數1至10的烷基、或碳原子數6至40的芳基。

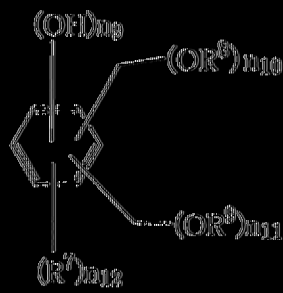
$m_1$ 表示 $1 \leq m_1 \leq 3$ 的整數， $n_2$ 表示 $2 \leq n_2 \leq 5$ 的整數， $n_3$ 表示 $0 \leq n_3 \leq 3$ 的整數， $n_4$ 表示 $0 \leq n_4 \leq 3$ 的整數，且 $3 \leq (n_1 + n_2 + n_3 + n_4) \leq 6$ 的整數。

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

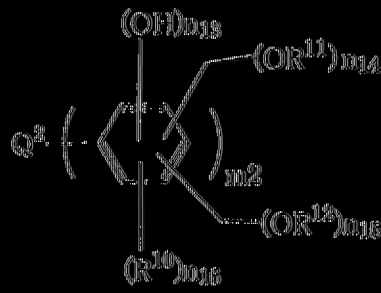
$m_1$ 表示2至10的整數。)

(0083) 上述式(G-1)或式(G-2)表示之交聯性化合物，係可為藉由下述式(G-3)或式(G-4)表示之化合物與含羰基之醚化合物或碳原子數2至10的醇反應而獲得之化合物。

[(0084)] [1:24]



(G-3)



(G-4)

(式中，Q<sup>2</sup>表示單鍵或m<sub>2</sub>價有機基。R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>11</sup>及R<sup>12</sup>各自表示氫原子或甲基，R<sup>7</sup>及R<sup>10</sup>各自表示碳原子數1至10的烷基、或碳原子數6至40的芳基。

m<sub>9</sub>表示1 ≤ m<sub>9</sub> ≤ 3的整數，n<sub>10</sub>表示2 ≤ n<sub>10</sub> ≤ 5的整數，n<sub>11</sub>表示0 ≤ n<sub>11</sub> ≤ 3的整數，n<sub>12</sub>表示0 ≤ n<sub>12</sub> ≤ 3的整數，且3 ≤ (m<sub>9</sub> + n<sub>10</sub> + n<sub>11</sub> + n<sub>12</sub>) ≤ 6的整數。

n<sub>13</sub>表示1 ≤ n<sub>13</sub> ≤ 3的整數，n<sub>14</sub>表示1 ≤ n<sub>14</sub> ≤ 4的整數，n<sub>15</sub>表示0 ≤ n<sub>15</sub> ≤ 3的整數，n<sub>16</sub>表示0 ≤ n<sub>16</sub> ≤ 3的整數，且2 ≤ (n<sub>13</sub> + n<sub>14</sub> + n<sub>15</sub> + n<sub>16</sub>) ≤ 5的整數。

m<sub>2</sub>表示2至10的整數。)

[(0085)] 上述式(G-1)及式(G-2)表示之化合物可例示如下。

[(0086)] [1:25]















酸吡啶鎊（吡啶鎊-對甲苯磺酸）、吡啶鎊苯酚磺酸、吡啶鎊-對羥基苯磺酸（對苯酚磺酸吡啶鎊鹽）、吡啶鎊-三氟甲磺酸、水楊酸、樟腦磺酸、5-磺基水楊酸、4-氯苯磺酸、4-羥基苯磺酸、苯二磺酸、1-萘磺酸、檸檬酸、安息香酸、羥基安息香酸等磺酸化合物及羧酸化合物。

【0098】 光酸產生劑可列舉例如：鎊鹽化合物、磺醯亞胺化合物、及二磺醯基重氮甲烷化合物等。

【0099】 鎊鹽化合物可列舉例如：六氟磷酸二苯基鎊鎊、三氟甲磺酸二苯基鎊鎊、九氟正丁磺酸二苯基鎊鎊、全氟正辛磺酸二苯基鎊鎊、樟腦磺酸二苯基鎊鎊、樟腦磺酸雙(4-三級丁基苯基)鎊鎊及三氟甲磺酸雙(4-三級丁基苯基)鎊鎊等鎊鎊鹽化合物；以及六氟銻酸三苯基銻、九氟正丁磺酸三苯基銻、樟腦磺酸三苯基銻及三氟甲磺酸三苯基銻等銻鹽化合物等。

【0100】 磺醯亞胺化合物可列舉例如：N-(三氟甲磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(九氟正丁磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(樟腦磺醯氧基)琥珀醯亞胺及N-(三氟甲磺醯氧基)萘二甲醯亞胺等。

【0101】 二磺醯基重氮甲烷化合物可列舉例如：雙(三氟甲基磺醯基)重氮甲烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(苯磺醯基)重氮甲烷、雙(對甲苯磺醯基)重氮甲烷、雙(2,4-二甲基苯磺醯基)重氮甲烷、及甲磺醯基-對甲苯磺醯基重氮甲烷等。

【0102】 硬化觸媒可僅使用一種，或可組合使用兩種以上。

【0103】 在有使用硬化觸媒之情形下，相對於交聯劑，該硬化觸媒的含有比例例如為0.1質量%~50質量%，理想為1質量%~30質量%。

【0104】 <溶劑>

光阻下層膜形成用組成物係含有溶劑。

溶劑係含有水。

溶劑中，除了水以外，亦可含有有機溶劑。

【0105】 溶劑中，理想係相對於溶劑而含有50質量%以上的水，更理想係相對於溶劑而含有70質量%以上的水，再更理想係相對於溶劑而含有80質量%以上的水，特別理想係相對於溶劑而含有90質量%以上的水。

【0106】 有機溶劑理想係一般半導體微影步驟用藥液中所使用之有機溶劑。具體而言，可列舉：乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙酸甲賽璐蘇、乙酸乙賽璐蘇、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、丙二醇、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環戊酮、環己酮、環庚酮、4-甲基-2-戊醇、2-羥基異丁酸甲酯、2-羥基異丁酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、乙酸2-羥乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、2-庚酮、甲氧基環戊烷、苯甲醚、 $\gamma$ -丁內酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺、及N,N-二甲基乙醯胺。此等溶劑可單獨使用或可組合使用兩種以上。

【0107】 此等溶劑之中，理想為丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、及環己酮。特別理想為丙二醇單甲醚及丙二醇單甲醚乙酸酯。

【0108】 <其他成分>

光阻下層膜形成用組成物中，為了不讓針孔及條紋等產生且進一步提升對表面凹凸之塗布性，可進一步添加界面活性劑。

**【0109】** 界面活性劑可列舉例如以下非離子系界面活性劑：直鏈或支鏈烷基苯磺酸（例如十二基苯磺酸）、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯十六基醚、聚氧乙烯油基醚等聚氧乙烯烷基醚類，聚氧乙烯辛基酚醚、聚氧乙烯壬基酚醚等聚氧乙烯烷基芳基醚類，聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物類，山梨糖醇酐單月桂酸酯、山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、山梨糖醇酐單硬脂酸酯、山梨糖醇酐單油酸酯、山梨糖醇酐三油酸酯、山梨糖醇酐三硬脂酸酯等山梨糖醇酐脂肪酸酯類，聚氧乙烯山梨糖醇酐單月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐單棕櫚酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐單硬脂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三油酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三硬脂酸酯等聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯類等；以下氟系界面活性劑：EFTOP EF301、EF303、EF352（Tohkem Products股份有限公司製，商品名），MEGAFACE F171、F173、R-30（DIC股份有限公司製，商品名），Fluorad FC430、FC431（住友3M股份有限公司製，商品名），AsahiGuard AG710、Surflon S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子股份有限公司製，商品名）等；有機矽氧烷聚合物KP341（信越化學工業股份有限公司製）等。

此等界面活性劑的配合量無特別限制，相對於光阻下層膜形成用組成物的所有固體成分，通常為2.0質量%以下，理想為1.0質量%以下。

此等界面活性劑可單獨添加，亦可組合添加兩種以上。

**【0110】** 光阻下層膜形成用組成物中所含之膜構成成分，即前述溶劑以外的成分，例如為光阻下層膜形成用組成物的0.01質量%~10質量%。

**【0111】** 本發明之光阻下層膜形成用組成物例如係藉由利用習知方法將第一成分及溶劑等混合之方法來製造。要可用作光阻下層膜形成用組成物，便

需呈均一的溶液狀態。製造後之組成物理想係藉由過濾器等進行過濾後再製造，以便除去存在於組成物中之金屬不純物、異物等。

評價光阻下層膜形成用組成物是否呈均一的溶液狀態之標準之一，係觀察特定微濾器之通過性，本發明之光阻下層膜形成用組成物理想係通過孔徑 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.05\mu\text{m}$ 、 $0.03\mu\text{m}$ 、 $0.02\mu\text{m}$ 、 $0.01\mu\text{m}$ 的微濾器並呈均一的溶液狀態。

**【0112】** 上述微濾器的材質可列舉：PTFE（聚四氟乙烯）、PFA（四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物）等氟系樹脂，PE（聚乙烯）、UPE（超高分子量聚乙烯）、PP（聚丙烯）、PSF（聚砜）、PES（聚醚砜）、尼龍，理想係PTFE（聚四氟乙烯）製。光阻下層膜形成用組成物係含有水作為溶劑，因此在過濾光阻下層膜形成用組成物時所使用之過濾器理想係經親水化處理之過濾器。

**【0113】** （光阻下層膜）

本發明之光阻下層膜係前述光阻下層膜形成用組成物的硬化物。

光阻下層膜，例如可藉由將前述光阻下層膜形成用組成物塗布於半導體基板上並進行燒成來製造。

**【0114】** 塗布有光阻下層膜形成用組成物之半導體基板可列舉例如：矽晶圓；鍺晶圓；及砷化鎵、磷化銻、氮化鎵、氮化銻、氮化鋁等化合物半導體晶圓。

**【0115】** 在使用表面形成有無機膜之半導體基板之情形下，該無機膜例如係藉由ALD（原子層沉積）法、CVD（化學氣相沉積）法、反應性濺鍍法、離子鍍法、真空蒸鍍法、旋轉塗布法（旋塗式玻璃：SOG）來形成。前述無機膜可列舉例如：多晶矽膜、氧化矽膜、氮化矽膜、BPSG（Boro-Phospho Silicate Glass，硼-磷矽酸鹽玻璃）膜、氮化鈦膜、氮化氧化鈦膜、鎢膜、氮化

鎘膜、及砷化鎘膜。無機膜可為單層，亦可為兩層以上之多層。在多層以上之情形下，各層可為同種類的無機膜，亦可為不同種類的無機膜。

無機膜的厚度無特別限制。

**【0116】** 在如此半導體基板上，藉由旋轉器、塗布機等適當塗布方法來塗布本發明之光阻下層膜形成用組成物。隨後，使用加熱板等加熱手段進行烘烤，藉此形成光阻下層膜。烘烤條件係從烘烤溫度 $100^{\circ}\text{C}$ ~ $400^{\circ}\text{C}$ 、烘烤時間0.3分鐘~60分鐘之中適宜選擇。理想係烘烤溫度 $120^{\circ}\text{C}$ ~ $350^{\circ}\text{C}$ 、烘烤時間0.5分鐘~30分鐘，更理想係烘烤溫度 $150^{\circ}\text{C}$ ~ $300^{\circ}\text{C}$ 、烘烤時間0.8分鐘~10分鐘。

**【0117】** 光阻下層膜的膜厚例如為 $0.001\mu\text{m}$  (1nm) ~ $10\mu\text{m}$ 、 $0.002\mu\text{m}$  (2nm) ~ $1\mu\text{m}$ 、 $0.005\mu\text{m}$  (5nm) ~ $0.5\mu\text{m}$  (500nm)、 $0.001\mu\text{m}$  (1nm) ~ $0.05\mu\text{m}$  (50nm)、 $0.002\mu\text{m}$  (2nm) ~ $0.05\mu\text{m}$  (50nm)、 $0.003\mu\text{m}$  (3nm) ~ $0.05\mu\text{m}$  (50nm)、 $0.004\mu\text{m}$  (4nm) ~ $0.05\mu\text{m}$  (50nm)、 $0.005\mu\text{m}$  (5nm) ~ $0.05\mu\text{m}$  (50nm)、 $0.003\mu\text{m}$  (3nm) ~ $0.03\mu\text{m}$  (30nm)、 $0.003\mu\text{m}$  (3nm) ~ $0.02\mu\text{m}$  (20nm)、 $0.005\mu\text{m}$  (5nm) ~ $0.02\mu\text{m}$  (20nm)、 $0.005\mu\text{m}$  (5nm) ~ $0.02\mu\text{m}$  (20nm)、 $0.003\mu\text{m}$  (3nm) ~ $0.01\mu\text{m}$  (10nm)、 $0.005\mu\text{m}$  (5nm) ~ $0.01\mu\text{m}$  (10nm)、 $0.003\mu\text{m}$  (3nm) ~ $0.006\mu\text{m}$  (6nm)、或 $0.005\mu\text{m}$  (5nm)。

**【0118】** 本說明書中光阻下層膜的膜厚之測定方法如下。

- 測定裝置名：光干涉膜厚計（製品名：NanoSpec 6100，Nanometrics Japan股份有限公司製）
- 四點的算術平均（例如在晶圓X方向上以1cm間隔測定四點）

**【0119】** （半導體加工用基板）

本發明之半導體加工用基板係具備半導體基板及本發明之光阻下層膜。

半導體基板可列舉例如前述半導體基板。

光阻下層膜例如係配置於半導體基板上。

**【0120】** (半導體元件之製造方法、圖案形成方法)

本發明之半導體元件之製造方法係至少包含以下步驟。

- 在半導體基板上，使用本發明之光阻下層膜形成用組成物來形成光阻下層膜之步驟；及

- 在光阻下層膜上，形成光阻膜之步驟

**【0121】** 本發明之圖案形成方法係至少包含以下步驟。

- 在半導體基板上，使用本發明之光阻下層膜形成用組成物來形成光阻下層膜之步驟；

- 在光阻下層膜上，形成光阻膜之步驟；

- 對光阻膜照射光或電子束，接著對光阻膜進行顯影，從而獲得光阻圖案之步驟；及

- 將光阻圖案用作遮罩，對光阻下層膜進行蝕刻之步驟

**【0122】** 通常在光阻下層膜上形成有光阻膜。

光阻膜的膜厚例如為3,000nm以下、2,000nm以下、1,800nm以下、1,500nm以下、1,000nm以下。下限為100nm、80nm、50nm、30nm、20nm、10nm。

**【0123】** 在光阻下層膜上利用習知方法（例如光阻組成物之塗布及燒成）所形成之光阻膜，只要會對用於照射之光或電子束（EB）響應，則無特別限定。負型光阻劑及正型光阻劑皆可使用。

光或電子束無特別限制，可列舉例如：i射線（365nm）、KrF準分子雷射（248nm）、ArF準分子雷射（193nm）、EUV（極端紫外線；13.5nm）、EB（電

子束)。

又，本說明書中，對EB響應之光阻亦稱為光阻劑。

光阻劑有：由酚醛清漆樹脂與1,2-萘醌二疊氮磺酸酯所成之正型光阻劑；由具有因酸分解而使鹼溶解速度提升之基團之黏合劑與光酸產生劑所成之化學增幅型光阻劑；由因酸分解而使光阻劑的鹼溶解速度提升之低分子化合物、鹼可溶性黏合劑與光酸產生劑所成之化學增幅型光阻劑；及由具有因酸分解而使鹼溶解速度提升之基團之黏合劑、因酸分解而使光阻劑的鹼溶解速度提升之低分子化合物與光酸產生劑所成之化學增幅型光阻劑；含有金屬元素之光阻等。可列舉例如：JSR股份有限公司製商品名V146G、Shipley公司製商品名APEX-E、住友化學股份有限公司製商品名PAR710、及信越化學工業股份有限公司製商品名AR2772、SEPR430等。此外，可列舉例如：如Proc. SPIE, Vol. 3999, 330-334 (2000)、Proc. SPIE, Vol. 3999, 357-364 (2000)及Proc. SPIE, Vol. 3999, 365-374 (2000)中所記載之含氟原子聚合物系光阻劑。

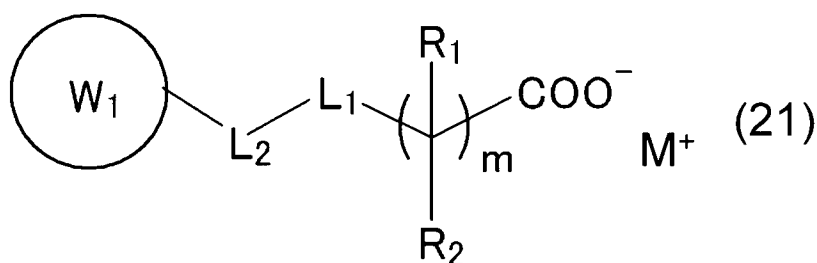
【0124】此外，可使用WO 2019/188595、WO 2019/187881、WO 2019/187803、WO 2019/167737、WO 2019/167725、WO 2019/187445、WO 2019/167419、WO 2019/123842、WO 2019/054282、WO 2019/058945、WO 2019/058890、WO 2019/039290、WO 2019/044259、WO 2019/044231、WO 2019/026549、WO 2018/193954、WO 2019/172054、WO 2019/021975、WO 2018/230334、WO 2018/194123、日本特開2018-180525、WO 2018/190088、日本特開2018-070596、日本特開2018-028090、日本特開2016-153409、日本特開2016-130240、日本特開2016-108325、日本特開2016-047920、日本特開2016-035570、日本特開2016-035567、日本特開2016-035565、日本特開2019-

101417、日本特開2019-117373、日本特開2019-052294、日本特開2019-008280、日本特開2019-008279、日本特開2019-003176、日本特開2019-003175、日本特開2018-197853、日本特開2019-191298、日本特開2019-061217、日本特開2018-045152、日本特開2018-022039、日本特開2016-090441、日本特開2015-10878、日本特開2012-168279、日本特開2012-022261、日本特開2012-022258、日本特開2011-043749、日本特開2010-181857、日本特開2010-128369、WO 2018/031896、日本特開2019-113855、WO 2017/156388、WO 2017/066319、日本特開2018-41099、WO 2016/065120、WO 2015/026482、日本特開2016-29498、日本特開2011-253185等中所記載之光阻組成物、輻射敏感性樹脂組成物、基於有機金屬溶液之高解析度圖案化組成物等所謂的光阻組成物、含金屬之光阻組成物，但不限於此等。

【0125】 光阻組成物可列舉例如以下組成物。

【0126】 一種活性光線敏感性或輻射線敏感性樹脂組成物，其含有：具有具酸分解性基之重複單元之樹脂A、以及下述通式(21)表示之化合物，且前述酸分解性基係極性基經因酸作用而脫離之保護基保護。

【0127】 [化32]



通式(21)中， $m$ 表示1~6的整數。

$\text{R}_1$ 及 $\text{R}_2$ 各自獨立表示氟原子或全氟烷基。

$\text{L}_1$ 表示-O-、-S-、-COO-、-SO<sub>2</sub>-、或-SO<sub>3</sub>-。

$L_2$ 表示可具有取代基之伸烷基或單鍵。

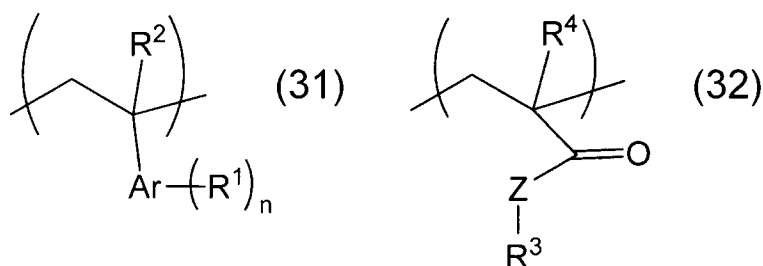
$W_1$ 表示可具有取代基之環狀有機基。

$M^+$ 表示陽離子。

【0128】 一種極端紫外線或電子束微影用含金屬之膜形成組成物，其含有：具有金屬-氧共價鍵之化合物、以及溶劑，且構成上述化合物之金屬元素係屬於週期表第3族～第15族的第3週期～第7週期。

【0129】 一種輻射線敏感性樹脂組成物，其含有：具有下述式(31)表示之第一結構單元及下述式(32)表示且含酸解離性基之第二結構單元之聚合物、以及酸產生劑。

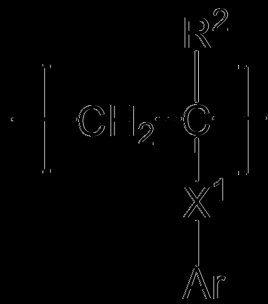
【0130】 [化33]



(式(31)中，Ar為從碳原子數6～20的芳烴上移除(n+1)個氫原子之基團。R<sup>1</sup>為羥基、氫硫基或碳原子數1～20的一價有機基。n為0～11的整數。當n為2以上之情形時，複數個R<sup>1</sup>係相同或相異。R<sup>2</sup>為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。式(32)中，R<sup>3</sup>為含有上述酸解離性基之碳原子數1～20的一價基團。Z為單鍵、氧原子或硫原子。R<sup>4</sup>為氫原子、氟原子、甲基或三氟甲基。)

【0131】 一種光阻組成物，其含有：含有具有環狀碳酸酯結構之結構單元及下述式表示之結構單元及具有酸不穩定基之結構單元之樹脂(A1)、以及酸產生劑。

(0132) [化34]



[式中，

R<sup>2</sup>表示可具有鹵素原子之碳原子數1~6的烷基、氫原子或鹵素原子，X<sup>1</sup>表示單鍵、CO-O\*或CO-NR<sup>4</sup>\*, \*表示與Ar之鍵結鍵，R<sup>4</sup>表示氫原子或碳原子數1~4的烷基，Ar表示可具有選自鹼基及羧基所成群中一個以上的基團之碳原子數6~20的芳香族鹼基。]

(0133) 光阻膜可列舉如下。

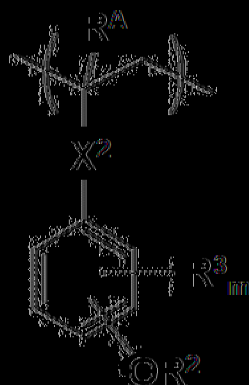
(0134) 一種含基底樹脂之光阻膜，前述基底樹脂係含有：下述式

(a1) 表示之重複單元及/或下述式(a2)表示之重複單元、以及藉由曝光產生與聚合物主鏈鍵結之酸之重複單元。

(0135) [化35]



(a1)



(a2)

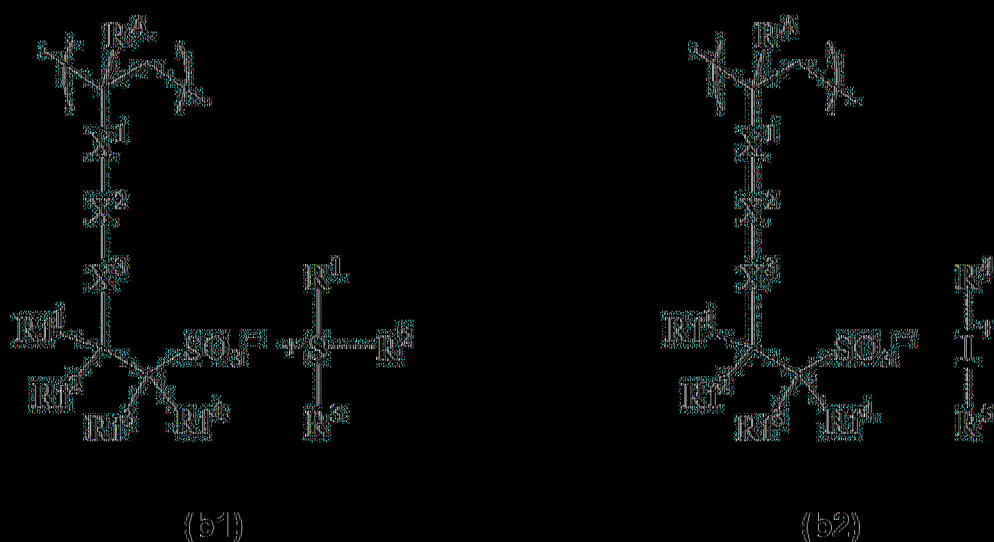
(式(a1)及式(a2)中，R<sup>A</sup>各自獨立為氫原子或甲基。R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>各自獨立

為碳原子數4~6的三級烷基。R<sup>3</sup>各自獨立為氫原子或甲基。m為0~4的整數。  
X<sup>1</sup>為單鍵、仲苯基或是仲萢基、或含有選自單鍵、內噁環、仲苯基及仲萢基中  
至少一種之碳原子數1~12的鏈烷基。X<sup>2</sup>為單鍵、噁鍵或醯胺鍵。)

(0136) 光阻材料可列舉如下。

(0137) 一種含有聚合物之光阻材料，前述聚合物係具有下述式 (b1)  
或式 (b2) 表示之重複單元。

(0138) [化36]



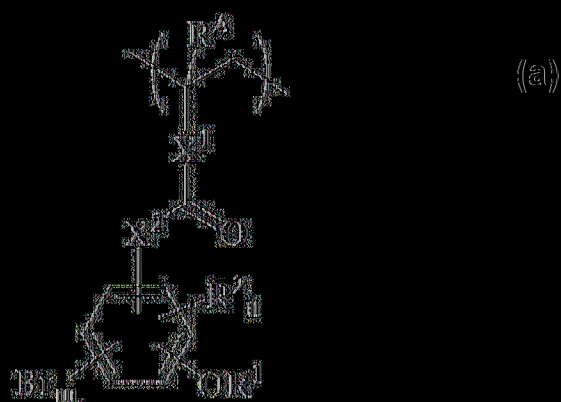
(式 (b1) 及式 (b2) 中，R<sup>4</sup>為氫原子或甲基。X<sup>1</sup>為單鍵或噁基。X<sup>2</sup>為直  
鏈狀、支鏈狀或是環狀的碳原子數1~12的仲烷基或碳原子數6~10的仲芳基，  
且構成該仲烷基之亞甲基的一部分可經醚基、噁基或含內噁環之基團取代，此  
外，X<sup>2</sup>中所含之至少一個氫原子係經溴原子取代。X<sup>3</sup>為單鍵、醚基、噁基、或  
碳原子數1~12的直鏈狀或是支鏈狀或是環狀的仲烷基，且構成該仲烷基之亞  
甲基的一部分可經醚基或噁基取代。R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>各自獨立為氫原子、氫原子或三  
氟甲基，但至少一個為氫原子或三氟甲基。此外，R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>可結合形成羰基。  
R<sup>1</sup>~R<sup>5</sup>各自獨立為直鏈狀或是支鏈狀或是環狀的碳原子數1~12的烷基、直鏈

狀或是支鏈狀或是環狀的碳原子數2~12的烯基、碳原子數2~12的炔基、碳原子數6~20的芳基、碳原子數7~12的芳烷基、或碳原子數7~12的芳氧基烷基，且此等基團中氮原子的一部分或全部可經經基、羧基、鹵素原子、氨基、氬基、醯胺基、硝基、磺內酯基、硫基或含銻鹽之基團取代，且構成此等基團之亞甲基的一部分可經醚基、醇基、羰基、碳酸酯基或磺酸酯基取代。此外， $R^1$ 與 $R^2$ 鍵結，且可與此等所鍵結之硫原子一起形成環。)

〔0139〕 一種含基底樹脂之光阻材料，前述基底樹脂係含有含下述式

(a) 表示之重複單元之聚合物。

〔0140〕 [化37]



(式(a)中， $R^A$ 為氬原子或甲基。 $R^1$ 為氬原子或酸不穩定基。 $R^2$ 為直鏈狀或是支鏈狀或是環狀的碳原子數1~6的烷基、或溴以外的鹵素原子。 $X^1$ 為單鍵或是仲苯基、或醇基或是可含內酯環之直鏈狀或是支鏈狀或是環狀的碳原子數1~12的仲烷基。 $X^2$ 為O、O-CH<sub>2</sub>或NH。 $m$ 為1~4的整數。 $u$ 為0~3的整數。惟， $m+u$ 為1~4的整數。)

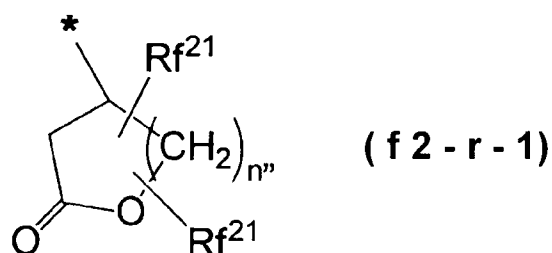
〔0141〕 一種光阻組成物，其係藉由曝光產生酸，並藉由酸作用來改變對於顯影液之溶解性；

其含有：基材成分(A)及氬添加劑成分(F)，前述基材成分(A)係藉

由酸作用來改變對於顯影液之溶解性，前述氟添加劑成分（F）係對於鹼顯影液會表現出分解性；且

前述氟添加劑成分（F）係含有氟樹脂成分（F1），前述氟樹脂成分（F1）係具有：含鹼解離性基之構成單元（f1）、及含下述通式（f2-r-1）表示之基團之構成單元（f2）。

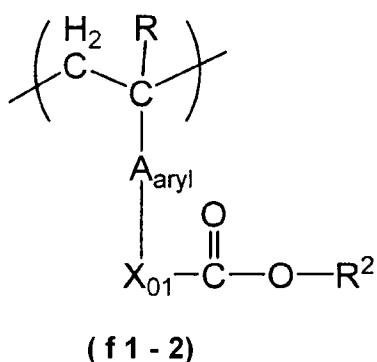
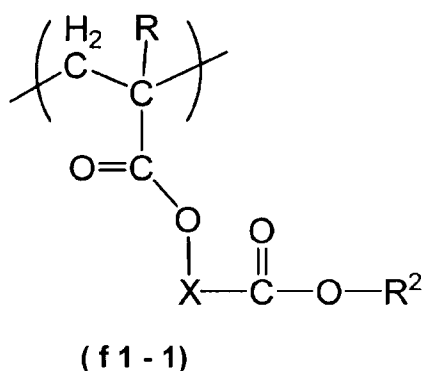
【0142】〔化38〕



〔式（f2-r-1）中，Rf<sup>21</sup>各自獨立為氫原子、烷基、烷氧基、羥基、羥烷基或氰基。n''為0~2的整數。\*為鍵結鍵。〕

【0143】 前述構成單元（f1）係含有下述通式（f1-1）表示之構成單元、或下述通式（f1-2）表示之構成單元。

【0144】〔化39〕



〔式（f1-1）、（f1-2）中，R各自獨立為氫原子、碳原子數1~5的烷基或碳原子數1~5的鹵化烷基。X為不具酸解離性部位之二價連結基。A<sub>aryl</sub>為可具有

取代基之二價芳香族環式基。X<sub>01</sub>為單鍵或二價連結基。R<sup>2</sup>各自獨立為具有氟原子之有機基。]

【0145】 塗料、塗料溶液及塗料組成物可列舉如下。

【0146】 一種含有金屬氧-羥（oxo-hydroxo）網路之塗料，前述金屬氧-羥網路係藉由金屬碳鍵及／或金屬羧酸酯鍵而具有有機配位子。

【0147】 一種無機氧／羥基底之組成物。

【0148】 一種塗料溶液，其含有：有機溶劑、第一有機金屬組成物以及水解性金屬化合物；前述第一有機金屬組成物係由式R<sub>z</sub>SnO<sub>(2-(z/2)-(x/2))</sub>(OH)<sub>x</sub>（於此，0 < z ≤ 2及0 < (z + x) ≤ 4）、式R'<sub>n</sub>SnX<sub>4-n</sub>（於此，n = 1或2）或此等混合物表示，於此，R及R'獨立為具有1～31個碳原子之烴基，以及X為具有對Sn之水解性鍵之配位子或此等組合；前述水解性金屬化合物係由式MX'<sub>v</sub>（於此，M為選自元素週期表中第2～16族之金屬，v = 2～6的數，以及X'為具有水解性M-X鍵之配位子或此等組合）表示。

【0149】 一種塗料溶液，其係含有有機溶劑、以及式R<sub>3-x/2</sub>SnO<sub>(3/2-x/2)</sub>(OH)<sub>x</sub>（式中，0 < x < 3）表示之第一有機金屬化合物，前述溶液中含有約0.0025M～約1.5M的錫，R為具有3～31個碳原子之烷基或環烷基，前述烷基或環烷基在二級或三級碳原子上與錫鍵結。

【0150】 一種無機圖案形成前驅物水溶液，其含有以下物質的混合物而成：水、金屬次氧化物陽離子、多原子無機陰離子、以及含有過氧化物基而成之輻射線敏感配體。

【0151】 光或電子束之照射，例如係通過用以形成指定圖案之遮罩（倍縮光罩）來進行。

曝光量及電子束的照射能量無特別限制。

**【0152】** 在照射光或電子束之後且顯影之前，亦可進行烘烤（PEB：Post Exposure Bake，曝光後烘烤）。

烘烤溫度無特別限制，理想為 $60^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，更理想為 $70^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，特別理想為 $75^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ 。

烘烤時間無特別限制，理想為1秒～10分鐘，更理想為10秒～5分鐘，特別理想為30秒～3分鐘。

**【0153】** 顯影，例如可使用鹼顯影液。

顯影溫度可列舉例如 $5^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。

顯影時間可列舉例如10秒～300秒。

鹼顯影液可使用例如以下鹼類水溶液：氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水等無機鹼類；乙胺、正丙胺等一級胺類；二乙胺、二正丁胺等二級胺類；三乙胺、甲基二乙胺等三級胺類；二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺類；氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、膽鹼等四級銨鹽；吡咯、哌啶等環狀胺類。而且，亦可在上述鹼類水溶液中添加適量的異丙醇等醇類、非離子系等界面活性劑來使用。此等之中，理想的顯影液係四級銨鹽水溶液，再更理想係氫氧化四甲銨水溶液及膽鹼水溶液。而且，亦可在此等顯影液中加入界面活性劑等。亦可用乙酸丁酯等有機溶劑取代鹼顯影液來進行顯影並對光阻劑的鹼溶解速度未提升之部分進行顯影之方法。

**【0154】** 接著，將所形成之光阻圖案作為遮罩，對光阻下層膜進行蝕刻。蝕刻可為乾蝕刻或濕蝕刻，理想為乾蝕刻。

在所使用之半導體基板的表面形成有前述無機膜之情形下，會使該無機膜

的表面露出；在所使用之半導體基板的表面未形成有前述無機膜之情形下，會使該半導體基板的表面露出。隨後，經過對於半導體基板藉由習知方法（乾蝕刻法等）來進行半導體基板加工之步驟，從而可製造半導體裝置。

〔實施例〕

【0155】 接下來列舉合成例、實施例來具體說明本發明內容，但本發明不限於此等。

【0156】 下述合成例1至合成例7中所示之聚合物的重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析（以下簡稱為GPC）之測定結果。測定係使用東曹股份有限公司製GPC裝置，測定條件等如下。

- GPC管柱：Shodex GF-710HQ、Shodex GF-510HQ、Shodex GF-310HQ

〔註冊商標〕（昭和電工股份有限公司）

- 管柱溫度：40°C
- 流量：0.6ml/min
- 溶離液：N,N-二甲基甲醯胺（DMF）
- 標準試料：聚苯乙烯（東曹股份有限公司）

【0157】 <合成例1>

將已於蘆丁水合物（東京化成工業股份有限公司製）3.97g、環氧丙醇2.00g、及四丁基溴化鎘0.08g中加入丙二醇單甲醚24.24g之反應燒瓶在氮氣環境下以105°C加熱攪拌12小時。隨後，將反應生成物的溶液滴加至己烷溶液中，藉由過濾來分離出所獲得之沉澱物，並在真空下以40°C進行乾燥。所獲得之反應生成物進行GPC分析後以聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量Mw為930。

使所獲得之反應生成物溶解於超純水以達10質量%，從而獲得反應生成物的水溶液。

**【0158】** <合成例2>

將已於蘆丁水合物（東京化成工業股份有限公司製）4.24g、環氧丙醇1.60g、及四丁基溴化鎘0.08g中加入丙二醇單甲醚23.72g之反應燒瓶在氮氣環境下以105°C加熱攪拌12小時。隨後，將反應生成物的溶液滴加至己烷溶液中，藉由過濾來分離出所獲得之沉澱物，並在真空下以40°C進行乾燥。所獲得之反應生成物進行GPC分析後以聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量Mw為840。使所獲得之反應生成物溶解於超純水以達10質量%，從而獲得反應生成物的水溶液。

**【0159】** <合成例3>

將已於蘆丁水合物（東京化成工業股份有限公司製）4.77g、環氧丙醇1.20g、及四丁基溴化鎘0.10g中加入丙二醇單甲醚24.29g之反應燒瓶在氮氣環境下以105°C加熱攪拌12小時。隨後，將反應生成物的溶液滴加至己烷溶液中，藉由過濾來分離出所獲得之沉澱物，並在真空下以40°C進行乾燥。所獲得之反應生成物進行GPC分析後以聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量Mw為750。使所獲得之反應生成物溶解於超純水以達10質量%，從而獲得反應生成物的水溶液。

**【0160】** <合成例4>

將已於槲皮素水合物（東京化成工業股份有限公司製）2.75g、環氧丙醇3.50g、及四丁基溴化鎘0.11g中加入丙二醇單甲醚25.49g之反應燒瓶在氮氣環境下以105°C加熱攪拌14小時。隨後，將反應生成物的溶液滴加至己烷溶液中，

藉由過濾來分離出所獲得之沉澱物，並在真空下以40°C進行乾燥。所獲得之反應生成物進行GPC分析後以聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量Mw為550。使所獲得之反應生成物溶解於超純水以達10質量%，從而獲得反應生成物的水溶液。

**【0161】** <合成例5>

將已於 $\alpha$ -醣苷基蘆丁 ( $\alpha$ -glycosyl rutin) 4.36g、環氧丙醇1.30g、及四丁基溴化鎘0.04g中加入丙二醇單甲醚22.84g之反應燒瓶在氮氣環境下以105°C加熱攪拌16小時。隨後，將反應生成物的溶液滴加至己烷溶液中，藉由過濾來分離出所獲得之沉澱物，並在真空下以40°C進行乾燥。所獲得之反應生成物進行GPC分析後以聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量Mw為760。使所獲得之反應生成物溶解於超純水以達10質量%，從而獲得反應生成物的水溶液。

**【0162】** <合成例6>

將已於 $\alpha$ -醣苷基蘆丁5.03g、環氧丙醇1.00g、及四丁基溴化鎘0.05g中加入丙二醇單甲醚24.36g之反應燒瓶在氮氣環境下以105°C加熱攪拌20小時。隨後，將反應生成物的溶液滴加至己烷溶液中，藉由過濾來分離出所獲得之沉澱物，並在真空下以40°C進行乾燥。所獲得之反應生成物進行GPC分析後以聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量Mw為680。使所獲得之反應生成物溶解於超純水以達10質量%，從而獲得反應生成物的水溶液。

**【0163】** <合成例7>

將已於蘆丁水合物（東京化成工業股份有限公司製）6.76g、DENACOL EX-810（長瀨ChemteX股份有限公司製）2.00g、及四丁基溴化鎘0.14g中加入丙二醇單甲醚35.61g之反應燒瓶在氮氣環境下以105°C加熱攪拌20小時。隨後，

將反應生成物的溶液滴加至己烷溶液中，藉由過濾來分離出所獲得之沉澱物，並在真空下以40°C進行乾燥。所獲得之反應生成物進行GPC分析後以聚苯乙烯換算所測定之重量平均分子量Mw為2600。使所獲得之反應生成物溶解於超純水以達10質量%，從而獲得反應生成物的水溶液。

**【0164】** <實施例1>

於合成例1中所獲得之反應生成物的水溶液（固體成分10質量%）4.93g中加入四甲氧基甲基乙炔脲0.12g、對苯酚磺酸吡啶鎘0.02g、聚乙烯醇（POVAL PXP-05，日本VAM & POVAL股份有限公司）0.02g、及超純水24.89g，從而製成溶液。對於該溶液使用孔徑0.02 $\mu$ m的親水化PTFE製針筒過濾器進行過濾，從而調製光阻下層膜形成用組成物。

**【0165】** <實施例2>

於合成例2中所獲得之反應生成物的水溶液（固體成分10質量%）4.93g中加入四甲氧基甲基乙炔脲0.12g、對苯酚磺酸吡啶鎘0.02g、聚乙烯醇（POVAL PXP-05，日本VAM & POVAL股份有限公司）0.02g、及超純水24.89g，從而製成溶液。對於該溶液使用孔徑0.02 $\mu$ m的親水化PTFE製針筒過濾器進行過濾，從而調製光阻下層膜形成用組成物。

**【0166】** <實施例3>

於合成例3中所獲得之反應生成物的水溶液（固體成分10質量%）4.93g中加入四甲氧基甲基乙炔脲0.12g、對苯酚磺酸吡啶鎘0.02g、聚乙烯醇（POVAL PXP-05，日本VAM & POVAL股份有限公司）0.02g、及超純水24.89g，從而製成溶液。對於該溶液使用孔徑0.02 $\mu$ m的親水化PTFE製針筒過濾器進行過濾，從而調製光阻下層膜形成用組成物。

**【0167】** <實施例4>

於合成例4中所獲得之反應生成物的水溶液（固體成分10質量%）4.93g中加入四甲氧基甲基乙炔脲0.12g、對苯酚磺酸吡啶鎘0.02g、聚乙烯醇（POVAL PXP-05，日本VAM & POVAL股份有限公司）0.02g、及超純水24.89g，從而製成溶液。對於該溶液使用孔徑0.02 $\mu\text{m}$ 的親水化PTFE製針筒過濾器進行過濾，從而調製光阻下層膜形成用組成物。

**【0168】** <實施例5>

於合成例5中所獲得之反應生成物的水溶液（固體成分10質量%）4.93g中加入四甲氧基甲基乙炔脲0.12g、對苯酚磺酸吡啶鎘0.02g、聚乙烯醇（POVAL PXP-05，日本VAM & POVAL股份有限公司）0.02g、及超純水24.89g，從而製成溶液。對於該溶液使用孔徑0.02 $\mu\text{m}$ 的親水化PTFE製針筒過濾器進行過濾，從而調製光阻下層膜形成用組成物。

**【0169】** <實施例6>

於合成例6中所獲得之反應生成物的水溶液（固體成分10質量%）4.93g中加入四甲氧基甲基乙炔脲0.12g、對苯酚磺酸吡啶鎘0.02g、聚乙烯醇（POVAL PXP-05，日本VAM & POVAL股份有限公司）0.02g、及超純水24.89g，從而製成溶液。對於該溶液使用孔徑0.02 $\mu\text{m}$ 的親水化PTFE製針筒過濾器進行過濾，從而調製光阻下層膜形成用組成物。

**【0170】** <實施例7>

於合成例7中所獲得之反應生成物的水溶液（固體成分10質量%）4.93g中加入四甲氧基甲基乙炔脲0.12g、對苯酚磺酸吡啶鎘0.02g、聚乙烯醇（POVAL PXP-05，日本VAM & POVAL股份有限公司）0.02g、及超純水24.89g，從而製

成溶液。對於該溶液使用孔徑0.02 $\mu\text{m}$ 的親水化PTFE製針筒過濾器進行過濾，從而調製光阻下層膜形成用組成物。

**【0171】** <實施例8>

於曲克蘆丁0.49g中加入四甲氧基甲基乙炔脲0.12g、對苯酚磺酸吡啶鎊0.02g、聚乙烯醇（POVAL PXP-05，日本VAM & POVAL股份有限公司）0.02g、及超純水29.34g，從而製成溶液。對於該溶液使用孔徑0.02 $\mu\text{m}$ 的親水化PTFE製針筒過濾器進行過濾，從而調製光阻下層膜形成用組成物。

**【0172】** <實施例9>

於 $\alpha$ -醣苷基蘆丁0.49g中加入四甲氧基甲基乙炔脲0.12g、對苯酚磺酸吡啶鎊0.02g、聚乙烯醇（POVAL PXP-05，日本VAM & POVAL股份有限公司）0.02g、及超純水29.34g，從而製成溶液。對於該溶液使用孔徑0.02 $\mu\text{m}$ 的親水化PTFE製針筒過濾器進行過濾，從而調製光阻下層膜形成用組成物。

**【0173】** [光阻溶劑耐性試驗]

以旋轉塗布機將實施例1至實施例9中所調製之光阻下層膜形成用組成物各自塗布（旋轉塗布）於矽晶圓上。對於塗布後之矽晶圓在加熱板上以205°C加熱1分鐘，形成膜厚25nm的被膜（下層膜）。接下來，為了確認下層膜的溶劑耐性，將下層膜形成後之矽晶圓浸漬於以質量比7比3混合丙二醇單甲醚與丙二醇單甲醚乙酸酯而成之混合溶劑中1分鐘，並在旋轉乾燥後以100°C烘烤30秒。用光干涉膜厚計（製品名：NanoSpec 6100，Nanometrics Japan股份有限公司製）測定浸漬混合溶劑前後之保護膜的膜厚。

**【0174】** 溶劑耐性之評價，係由以下算式算出藉由溶劑浸漬所除去之下層膜的膜厚減少率（%）並進行評價。

$$\text{膜厚減少率 (\%)} = ((A-B) \div A) \times 100$$

A：溶劑浸漬前的膜厚

B：溶劑浸漬後的膜厚

結果示於表1。又，若膜厚減少率在約1%以下，則可謂具有充分的溶劑耐性。

【0175】〔表1〕

實施例	膜厚減少率
實施例1	0.0%
實施例2	-0.2%
實施例3	0.0%
實施例4	-0.1%
實施例5	0.0%
實施例6	0.0%
實施例7	-0.2%
實施例8	-0.4%
實施例9	0.0%

【0176】由上述結果可知，由實施例1至實施例9之光阻下層膜形成用組成物所形成之膜在浸漬於溶劑後膜厚變化仍非常小。因此，由實施例1至實施例9之光阻下層膜形成用組成物所形成之膜在作為下層膜發揮功能上具有充分的溶劑耐性。

又，在實施例2、4、7及8中，膜厚減少率雖為負，但無特別問題。

【0177】〔光學參數之評價〕

以旋轉塗布機將實施例1至實施例9中所調製之光阻下層膜形成用組成物各自塗布於矽晶圓上。對於塗布後之矽晶圓在加熱板上以205°C加熱1分鐘，形成

光阻下層膜（膜厚30nm）。然後，使用分光橢圓偏光計（製品名：VUV-VASE VU-302，J.A. Woollam公司製），對於此等光阻下層膜測定波長365nm下的n值（折射率）及k值（衰減係數或吸光係數）。光學參數之測定結果示於表2。

【0178】〔表2〕

實施例	n/k @365nm
實施例1	1.64/0.18
實施例2	1.64/0.18
實施例3	1.65/0.17
實施例4	1.70/0.18
實施例5	1.63/0.16
實施例6	1.64/0.18
實施例7	1.65/0.19
實施例8	1.64/0.21
實施例9	1.65/0.19

【0179】由上述結果可知，由實施例1至實施例9之光阻下層膜形成用組成物所形成之膜在365nm處有吸收，可用作光阻下層膜。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種光阻下層膜形成用組成物，其係含有第一成分及溶劑；

該第一成分係具有芳香族環、至少一個藉由單鍵而與該芳香族環直接鍵結之氧原子、及至少一個酚性羥基以外的羥基；且

該溶劑中，相對於該溶劑，係含有 50 質量%以上的水。

【請求項2】一種光阻下層膜形成用組成物，其係含有第一成分、第二成分及溶劑；

該第一成分係具有芳香族環、及至少一個藉由單鍵而與該芳香族環直接鍵結之氧原子；

該第二成分為水溶性聚合物；

該第一成分與該第二成分的質量比率（第一成分：第二成分）為 99：1～50：50；且

該溶劑中，相對於該溶劑，係含有 50 質量%以上的水。

【請求項3】如請求項 1 所述之光阻下層膜形成用組成物，其中含有水溶性聚合物之第二成分。

【請求項4】如請求項 3 所述之光阻下層膜形成用組成物，其中，該第一成分與該第二成分的質量比率（第一成分：第二成分）為 99：1～50：50。

【請求項5】如請求項 1 所述之光阻下層膜形成用組成物，其中，該第一成分係具有芳香族環、至少兩個藉由單鍵而與該芳香族環直接鍵結之氧原子、及至少一個酚性羥基以外的羥基。

【請求項6】如請求項 2 所述之光阻下層膜形成用組成物，其中，該第一成分係具有芳香族環、及至少兩個藉由單鍵而與該芳香族環直接鍵結之氧原子。

【請求項7】如請求項 1 或 2 所述之光阻下層膜形成用組成物，其中，該第一成分係具有黃酮結構及黃烷酮結構中至少任一種。

【請求項8】如請求項 1 或 2 所述之光阻下層膜形成用組成物，其中，該第一成分係具有槲皮素（quercetin）結構。

【請求項9】如請求項 8 所述之光阻下層膜形成用組成物，其中，該第一成分為下列至少任一種：

$\alpha$ -葡糖基蘆丁（ $\alpha$ -glucosylrutin）、

曲克蘆丁（troxerutin）、以及

槲皮素及槲皮素配糖體中至少任一種與含環氧基之化合物的反應生成物。

【請求項10】如請求項 9 所述之光阻下層膜形成用組成物，其中，該含環氧基之化合物為具有至少一個環氧基之脂肪族環氧化合物。

【請求項11】如請求項 2 或 3 所述之光阻下層膜形成用組成物，其中，該水溶性聚合物為選自聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚苯乙烯磺酸、及水溶性纖維素中至少任一種。

【請求項12】如請求項 1 或 2 所述之光阻下層膜形成用組成物，其中進一步含有交聯劑。

【請求項13】如請求項 1 或 2 所述之光阻下層膜形成用組成物，其中進一步含有硬化觸媒。

【請求項14】一種光阻下層膜，其係如請求項 1 或 2 所述之光阻下層膜形成用組成物的硬化物。

【請求項15】一種半導體加工用基板，其係具備：  
半導體基板、及

如請求項 14 所述之光阻下層膜。

【請求項16】一種半導體元件之製造方法，其係包含：

在半導體基板上，使用如請求項 1 或 2 所述之光阻下層膜形成用組成物來形成光阻下層膜之步驟；及

在該光阻下層膜上，形成光阻膜之步驟。

【請求項17】一種圖案形成方法，其係包含：

在半導體基板上，使用如請求項 1 或 2 所述之光阻下層膜形成用組成物來形成光阻下層膜之步驟；

在該光阻下層膜上，形成光阻膜之步驟；

對該光阻膜照射光或電子束，接著對該光阻膜進行顯影，從而獲得光阻圖案之步驟；及

將該光阻圖案用作遮罩，對該光阻下層膜進行蝕刻之步驟。