(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118435121 A
(43)申请公布日 2024.08.02

(21)申请号 202380015443.5
(22)申请日 2023.01.11
(30)优先权数据
2022-004064 2022.01.14 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.21
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/000437 2023.01.11
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/136260 JA 2023.07.20
(71)申请人 JSR株式会社
地址 日本东京港区东新桥一丁目9番2号
(72)发明人 尾崎优贵 平林洋纪 平泽贤悟 芹泽龙一
(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
专利代理师 杨文娟 黄健
(51)Int.Cl.
G03F 7/16(2006.01)
G03F 7/11(2006.01)
G03F 7/20(2006.01)
H01L 21/304(2006.01)

权利要求书2页 说明书22页

(54)发明名称

半导体基板的制造方法、抗蚀剂底层膜的形成方法及清洗液

(57)摘要

本发明提供一种使用对于基板的周缘部的清洗性及排液稳定性优异的清洗液的半导体基板的制造方法、抗蚀剂底层膜的形成方法及清洗液。一种半导体基板的制造方法,包括:在基板上直接或间接地涂敷抗蚀剂底层膜形成用组合物的工序;利用清洗液对所述基板的周缘部进行清洗的工序;以及在所述清洗工序后,在通过所述涂敷工序而形成的抗蚀剂底层膜上直接或间接地形成抗蚀剂图案的工序,所述抗蚀剂底层膜形成用组合物含有金属化合物及溶媒,所述清洗液含有有机酸。

CN 118435121 A

1.一种半导体基板的制造方法,包括:在基板上直接或间接地涂敷抗蚀剂底层膜形成用组合物的工序;

利用清洗液对所述基板的周缘部进行清洗的工序;以及

在所述清洗工序后,在通过所述涂敷工序而形成的抗蚀剂底层膜上直接或间接地形成抗蚀剂图案的工序,

所述抗蚀剂底层膜形成用组合物含有:

金属化合物、及

溶媒,

所述清洗液含有有机酸。

2.根据权利要求1所述的半导体基板的制造方法,其中,

在所述抗蚀剂图案形成工序之前还包括如下工序:

在所述抗蚀剂底层膜上直接或间接地形成有机底层膜的工序。

3.根据权利要求1所述的半导体基板的制造方法,其中,

在所述抗蚀剂图案形成工序之前还包括如下工序:

在所述抗蚀剂底层膜上直接或间接地形成含硅膜的工序。

4.根据权利要求1所述的半导体基板的制造方法,其中,所述金属化合物中所含的金属原子属于周期表第3族~第16族。

5.根据权利要求1所述的半导体基板的制造方法,其中,所述金属化合物中所含的金属原子属于周期表第4族。

6.根据权利要求1所述的半导体基板的制造方法,其中,所述金属化合物包含有机酸作为金属原子以外的成分。

7.根据权利要求1所述的半导体基板的制造方法,其中,所述清洗液含有有机溶媒。

8.根据权利要求7所述的半导体基板的制造方法,其中,所述有机溶媒为选自由酮系溶媒及酯系溶媒所组成的群组中的至少一种。

9.根据权利要求1所述的半导体基板的制造方法,其中,所述清洗液中所含的有机酸为羧酸。

10.根据权利要求1至9中任一项所述的半导体基板的制造方法,其中,所述清洗液中所含的有机酸为不饱和羧酸。

11.根据权利要求9所述的半导体基板的制造方法,其中,所述羧酸为选自由丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、异丁烯酸及3-丁烯酸所组成的群组中的至少一种。

12.根据权利要求1至9中任一项所述的半导体基板的制造方法,其中,有机酸在所述清洗液中所含有的所有成分中所占的含有比例为3质量%以上且60质量%以下。

13.一种抗蚀剂底层膜的形成方法,包括:在基板上直接或间接地涂敷抗蚀剂底层膜形成用组合物的工序;以及

利用清洗液对所述基板的周缘部进行清洗的工序,

所述抗蚀剂底层膜形成用组合物含有:

金属化合物、及

溶媒,

所述清洗液含有有机酸。

14.一种清洗液,为用于半导体基板的制造方法中的清洗液,所述半导体基板的制造方法包括:在基板上直接或间接地涂敷抗蚀剂底层膜形成用组合物的工序;以及

利用清洗液对所述基板的周缘部进行清洗的工序,

所述抗蚀剂底层膜形成用组合物含有:

金属化合物、及

溶媒,

所述清洗液含有有机酸。

半导体基板的制造方法、抗蚀剂底层膜的形成方法及清洗液

技术领域

[0001] 本发明涉及一种半导体基板的制造方法、抗蚀剂底层膜的形成方法及清洗液。

背景技术

[0002] 在半导体基板等的制造中,提出了作为抗蚀剂底层膜的金属硬掩模组合物(参照日本专利特开2013-185155号公报)。作为半导体基板等的制造装置,例如可使用库林特拉克(CLEAN TRACK)(东京电子(Tokyo Electron)(股)制造)等。所述装置是连贯地进行旋转涂布、边缘珠状物去除(Edge Bead Removal,EBR)、背面冲洗、煅烧等处理的装置。所谓EBR为在通过旋转涂布而在基板(晶片)上形成被膜后,以去除基板的边缘部(周缘部)处的被膜等为目的,利用清洗液进行清洗的工序。所述装置自动进行基板的搬送,为了不污染把持基板的钳状体部分,而需要进行EBR。若无法通过EBR来清洗基板边缘部分,则有可能污染钳状体,会形成缺陷,从而使元件的良率降低。在制造半导体基板等时,通常要求可通过EBR来清洗基板边缘部。关于EBR中所使用的清洗液,丙二醇单甲醚乙酸酯与丙二醇单乙醚的混合液(30:70、质量比)等被广泛用于抗蚀剂膜或含硅膜、有机底层膜的EBR工序中。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本专利特开2013-185155号号公报

发明内容

[0006] 发明所要解决的问题

[0007] 对于清洗液,要求去除基板的周缘部处的金属硬掩模等的清洗性。另外,在利用一个装置来进行多层抗蚀剂工艺的情况下,多数情况是来自多个工序的排液通过相同的配管而被排出,因此对于清洗液,要求抑制如下现象,即由与其他排液的干涉引起的配管内的金属析出等意外的现象的排液稳定性。

[0008] 本发明是基于以上所述的情况而成,其目的在于提供一种使用对于基板的周缘部的清洗性及排液稳定性优异的清洗液的半导体基板的制造方法、抗蚀剂底层膜的形成方法及清洗液。

[0009] 解决问题的技术手段

[0010] 本发明在一实施方式中涉及一种半导体基板的制造方法,其包括:

[0011] 在基板上直接或间接地涂敷抗蚀剂底层膜形成用组合物的工序;

[0012] 利用清洗液对所述基板的周缘部进行清洗的工序;以及

[0013] 在所述清洗工序后,在通过所述涂敷工序而形成的抗蚀剂底层膜上直接或间接地形成抗蚀剂图案的工序,

[0014] 所述抗蚀剂底层膜形成用组合物含有:

[0015] 金属化合物(以下,也称为“[A]化合物”)、及

[0016] 溶媒(以下,也称为“[B]溶媒”),

[0017] 所述清洗液含有有机酸(以下,也称为“[E]有机酸”)。

[0018] 另外,本发明在另一实施方式中涉及一种抗蚀剂底层膜的形成方法,其包括:

[0019] 在基板上直接或间接地涂敷抗蚀剂底层膜形成用组合物的工序;以及

[0020] 利用清洗液对所述基板的周缘部进行清洗的工序,

[0021] 所述抗蚀剂底层膜形成用组合物含有:

[0022] 金属化合物、及

[0023] 溶媒,

[0024] 所述清洗液含有有机酸。

[0025] 另外,本发明在又一实施方式中涉及一种清洗液,其为用于半导体基板的制造方法中的清洗液,

[0026] 所述半导体基板的制造方法包括:在基板上直接或间接地涂敷抗蚀剂底层膜形成用组合物的工序;以及

[0027] 利用清洗液对所述基板的周缘部进行清洗的工序,

[0028] 所述抗蚀剂底层膜形成用组合物含有:

[0029] 金属化合物、及

[0030] 溶媒,

[0031] 所述清洗液含有有机酸。

[0032] 发明的效果

[0033] 所述半导体基板的制造方法中,由于使用清洗性及排液稳定性优异的清洗液对基板的周缘部进行清洗,因此可有效率地制造高品质的半导体基板。根据所述抗蚀剂底层膜的形成方法,由于使用清洗性及排液稳定性优异的清洗液,因此可有效率地形成所期望的抗蚀剂底层膜。所述清洗液的清洗性及排液稳定性中的任一者均优异。因此,这些可适宜地用于今后预计进一步进行微细化的半导体元件的制造等。

具体实施方式

[0034] 以下,对本发明的各实施方式的半导体基板的制造方法、抗蚀剂底层膜的形成方法及清洗液进行详细说明。另外,适宜的实施方式的组合也优选。

[0035] 《半导体基板的制造方法》

[0036] 所述半导体基板的制造方法包括:在基板上直接或间接地涂敷抗蚀剂底层膜形成用组合物(以下,也称为“组合物”)的工序(以下,也称为“涂敷工序”);利用清洗液对所述基板的周缘部进行清洗的工序(以下,也称为“清洗工序”);以及在所述清洗工序后,在通过所述涂敷工序而形成的抗蚀剂底层膜上直接或间接地形成抗蚀剂图案的工序(以下,也称为“抗蚀剂图案形成工序”)。进而,所述半导体基板的制造方法优选为包括通过以所述抗蚀剂图案为掩模的蚀刻而在所述抗蚀剂底层膜上形成图案的工序(以下,也称为“蚀刻工序”)。

[0037] 所谓所述基板的周缘部,例如是指自基板的外周端部向基板的中心的长度为3.0cm以内的基板的外周部分。所述自基板的外周端部向基板的中心的长度可设为2.0cm、1.0cm、0.5cm、0.2cm。

[0038] 所述半导体基板的制造方法视需要也可在所述抗蚀剂图案形成工序之前还包括如下工序:在具有通过所述涂敷工序而形成的所述抗蚀剂底层膜的基板上直接或间接地形

成有机底层膜的工序(以下,也称为“有机底层膜形成工序”)。

[0039] 所述半导体基板的制造方法视需要也可在所述抗蚀剂图案形成工序之前还包括如下工序:在具有通过所述涂敷工序而形成的所述抗蚀剂底层膜的基板上直接或间接地形成含硅膜的工序(以下,也称为“含硅膜形成工序”)。

[0040] 以下,对所述半导体基板的制造方法中使用的抗蚀剂底层膜形成用组合物及清洗液、以及包括作为任意工序的有机底层膜形成工序及含硅膜形成工序时的各工序进行说明。

[0041] <抗蚀剂底层膜形成用组合物>

[0042] 所述组合物含有[A]化合物及[B]溶媒。所述组合物也可在不损及本发明的效果的范围内含有其他任意成分。

[0043] [[A]化合物]

[0044] [A]化合物是指包含金属原子与氧原子的化合物。作为构成[A]化合物的金属原子,例如可列举周期表第3族~第16族的金属原子(其中,硅原子除外)等。[A]化合物可具有一种或两种以上的金属原子。

[0045] 作为第3族的金属原子,例如可列举钪、钇、镧、铈等,

[0046] 作为第4族的金属原子,例如可列举钛、锆、铪等,

[0047] 作为第5族的金属原子,例如可列举钒、铌、钽等,

[0048] 作为第6族的金属原子,例如可列举铬、钼、钨等,

[0049] 作为第7族的金属原子,可列举锰、铼等,

[0050] 作为第8族的金属原子,可列举铁、钌、锇等,

[0051] 作为第9族的金属原子,可列举钴、铑、铱等,

[0052] 作为第10族的金属原子,可列举镍、钯、铂等,

[0053] 作为第11族的金属原子,可列举铜、银、金等,

[0054] 作为第12族的金属原子,可列举锌、镉、汞等,

[0055] 作为第13族的金属原子,可列举铝、镓、铟等,

[0056] 作为第14族的金属原子,可列举锗、锡、铅等,

[0057] 作为第15族的金属原子,可列举锑、铋等,

[0058] 作为第16族的金属原子,可列举碲等。

[0059] 作为所述构成[A]化合物的金属原子,优选为第3族~第16族的金属原子,更优选为第4族~第14族的金属原子,进而优选为第4族、第5族及第14族的金属原子,特别优选为第4族的金属原子。具体而言,进而优选为钛、锆、铪、钽、钨、锡或它们的组合。

[0060] 作为所述构成[A]化合物的金属原子以外的成分(以下,也称为“[x]化合物”),优选为有机酸(以下,也称为“[a]有机酸”)、羟基酸酯、β-二酮、α,α-二羧酸酯、胺化合物。此处,所谓“有机酸”,是指显示出酸性的有机化合物,所谓“有机化合物”,是指具有至少一个碳原子的化合物。

[0061] 作为[a]有机酸,例如可列举:羧酸、磺酸、亚磺酸、有机次膦酸、有机膦酸、酚类、烯醇、硫醇、酸酰亚胺(acid imide)、肟、磺酰胺等。

[0062] 作为所述羧酸,例如可列举甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、2-乙基己酸、油酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、反式-2,3-二甲基丙烯酸、硬脂酸、亚麻油酸、

次亚麻油酸、花生油酸、水杨酸、苯甲酸、对氨基苯甲酸、单氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、三氟乙酸、五氟丙酸、没食子酸、莽草酸等单羧酸，可列举乙二酸、丙二酸、马来酸、甲基丙二酸、富马酸、己二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、酒石酸等二羧酸等，另外，可列举柠檬酸等具有三个以上的羧基的羧酸等。

[0063] 作为所述磺酸，例如可列举苯磺酸、对甲苯磺酸等。

[0064] 作为所述亚磺酸，例如可列举苯亚磺酸、对甲苯亚磺酸等。

[0065] 作为所述有机次膦酸，例如可列举：二乙基次膦酸、甲基苯基次膦酸、二苯基次膦酸等。

[0066] 作为所述有机膦酸，例如可列举：甲基膦酸、乙基膦酸、叔丁基膦酸、环己基膦酸、苯基膦酸等。

[0067] 作为所述酚类，例如可列举：苯酚、甲酚、2,6-二甲酚、萘酚等一元酚类；

[0068] 邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、1,2-萘二酚等二元酚类；

[0069] 连苯三酚、2,3,6-萘三酚等三元以上的酚类等。

[0070] 作为所述烯醇，例如可列举2-羟基-3-甲基-2-丁烯、3-羟基-4-甲基-3-己烯等。

[0071] 作为所述硫醇，例如可列举巯基乙醇、巯基丙醇等。

[0072] 作为所述酸酰亚胺，例如可列举马来酰亚胺、丁二酰亚胺等羧酸酰亚胺，另外，可列举二(三氟甲磺酸)酰亚胺、二(五氟乙磺酸)酰亚胺等磺酸酰亚胺等。

[0073] 作为所述肟，例如可列举苯甲醛肟、水杨醛肟等醛肟，另外，可列举二乙基酮肟、甲基乙基酮肟、环己酮肟等酮肟等。

[0074] 作为所述磺酰胺，例如可列举：甲基磺酰胺、乙基磺酰胺、苯磺酰胺、甲苯磺酰胺等。

[0075] 作为[a]有机酸，优选为羧酸，更优选为单羧酸，进而优选为甲基丙烯酸及苯甲酸。

[0076] 作为所述羟基酸酯，例如可列举：甘醇酸酯、乳酸酯、2-羟基环己烷-1-羧酸酯、水杨酸酯等。

[0077] 作为所述β-二酮，例如可列举：2,4-戊二酮、3-甲基-2,4-戊二酮、3-乙基-2,4-戊二酮等。

[0078] 作为所述β-酮酸酯，例如可列举：乙酰乙酸酯、α-烷基取代乙酰乙酸酯、β-酮戊酸酯、苯甲酰基乙酸酯、1,3-丙酮二羧酸酯等。

[0079] 作为所述β-酮酸酯，例如可列举：乙酰乙酸酯、α-烷基取代乙酰乙酸酯、β-酮戊酸酯、苯甲酰基乙酸酯、1,3-丙酮二羧酸酯等。

[0080] 作为胺化合物，可列举二乙醇胺、三乙醇胺等。

[0081] 作为所述[A]化合物，优选为包含金属原子及[a]有机酸的金属化合物，更优选为包含第4族、第5族及第14族的金属原子与羧酸的金属化合物，进而优选为包含钛、锆、铪、钽、钨或锡与甲基丙烯酸或苯甲酸的金属化合物。关于[A]化合物中的[a]有机酸的含有方式，也包含自[a]有机酸中去除氢离子而成的有机酸根阴离子。

[0082] [A]化合物可含有一种或两种以上的所述金属化合物。

[0083] [A]化合物可含有一种或两种以上的[a]有机酸。

[0084] 作为[A]化合物在所述组合物中所含有的所有成分中所占的含有比例的下限，优选为2质量％，更优选为4质量％，进而优选为6质量％。作为所述含有比例的上限，优选为30

质量%,更优选为20质量%,进而优选为15质量%。

[0085] [[A]化合物的合成方法]

[0086] [A]化合物例如可通过使用含金属的化合物(以下,也称为“[b]含金属的化合物”)进行水解缩合反应的方法、使用[b]含金属的化合物进行配体交换反应的方法等来合成。此处,所谓“水解缩合反应”,是指[b]含金属的化合物所具有的水解性基进行水解而转换为-OH,所获得的两个-OH进行脱水缩合而形成-O-的反应。

[0087] ([b]含金属的化合物)

[0088] [b]含金属的化合物为具有水解性基的金属化合物(b1)、具有水解性基的金属化合物(b1)的水解物、具有水解性基的金属化合物(b1)的水解缩合物或它们的组合。金属化合物(b1)可单独使用一种或组合使用两种以上。

[0089] 作为所述水解性基,例如可列举:卤素原子、烷氧基、酰氧基等。

[0090] 作为所述卤素原子,例如可列举:氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0091] 作为所述烷氧基,例如可列举:甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基等。

[0092] 作为所述酰氧基,例如可列举:乙酰氧基、乙酰基氧基、丙酰氧基、丁酰氧基、叔丁酰氧基、叔戊酰氧基、正己烷羰氧基、正辛烷羰氧基等。

[0093] 作为所述水解性基,优选为烷氧基及酰氧基,更优选为异丙氧基及乙酰氧基。

[0094] 在[b]含金属的化合物为金属化合物(b1)的水解缩合物的情况下,只要不损及本发明的效果,则所述金属化合物(b1)的水解缩合物也可为具有水解性基的金属化合物(b1)与包含类金属原子的化合物的水解缩合物。即,金属化合物(b1)的水解缩合物也可在不损及本发明的效果的范围内包含类金属原子。作为所述类金属原子,例如可列举:硅、硼、锗、锑、碲等。相对于所述水解缩合物中的金属原子及类金属原子的合计,金属化合物(b1)的水解缩合物中的类金属原子的含有率通常未满50原子%。作为所述类金属原子的含有率的上限,相对于所述水解缩合物中的金属原子及类金属原子的合计,优选为30原子%,更优选为10原子%。

[0095] 作为金属化合物(b1),例如可列举下述式(α)所表示的化合物(以下,也称为“[m]化合物”)等。

[0096] [化1]

[0097] L_aMY_b (α)

[0098] 所述式(α)中,M为金属原子。L为配体。a为0~2的整数。在a为2的情况下,多个L可相同,也可不同。Y为卤素原子、选自烷氧基及酰氧基中的水解性基。b为2~6的整数。多个Y可相同,也可不同。此外,L为与Y不相符的配体。

[0099] 作为M所表示的金属原子,例如可列举与作为构成[A]化合物所含的金属化合物的金属原子而例示的金属原子相同的金属原子等。

[0100] 作为L所表示的配体,可列举单牙配体及多牙配体。

[0101] 作为所述单牙配体,例如可列举:氢氧根配体、羧基配体、酰胺配体、氨等。

[0102] 作为所述酰胺配体,例如可列举:未经取代的酰胺配体(NH_2)、甲基酰胺配体(NHMe)、二甲基酰胺配体(NMe_2)、二乙基酰胺配体(NEt_2)、二丙基酰胺配体(NPr_2)等。

[0103] 作为所述多牙配体,例如可列举:羟基酸酯、β-二酮、β-酮酸酯、β-二羧酸酯、具有π键的烃、二膦等。

[0104] 作为所述羟基酸酯,例如可列举:甘醇酸酯、乳酸酯、2-羟基环己烷-1-羧酸酯、水杨酸酯等。

[0105] 作为所述β-二酮,例如可列举:2,4-戊二酮、3-甲基-2,4-戊二酮、3-乙基-2,4-戊二酮等。

[0106] 作为所述β-酮酸酯,例如可列举:乙酰乙酸酯、α-烷基取代乙酰乙酸酯、β-酮戊酸酯、苯甲酰基乙酸酯、1,3-丙酮二羧酸酯等。

[0107] 作为所述β-二羧酸酯,例如可列举:丙二酸二酯、α-烷基取代丙二酸二酯、α-环烷基取代丙二酸二酯、α-芳基取代丙二酸二酯等。

[0108] 作为所述具有π键的烃,例如可列举:

[0109] 乙烯、丙烯等链状烯烃;

[0110] 环戊烯、环己烯、降冰片烯等环状烯烃;

[0111] 丁二烯、异戊二烯等链状二烯;

[0112] 环戊二烯、甲基环戊二烯、五甲基环戊二烯、环己二烯、降冰片二烯等环状二烯;

[0113] 苯、甲苯、二甲苯、六甲基苯、萘、茚等芳香族烃等。

[0114] 作为所述二膦,例如可列举:1,1-双(二苯基膦基)甲烷、1,2-双(二苯基膦基)乙烷、1,3-双(二苯基膦基)丙烷、2,2'-双(二苯基膦基)-1,1'-联萘、1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁等。

[0115] 作为Y所表示的卤素原子,例如可列举:氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0116] 作为Y所表示的烷氧基,例如可列举:甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。

[0117] 作为Y所表示的酰氧基,例如可列举:乙酰氧基、乙酰基氧基、丁酰氧基、叔丁酰氧基、叔戊酰氧基、正己烷羰氧基、正辛烷羰氧基等。

[0118] 作为Y,优选为烷氧基及酰氧基,更优选为异丙氧基及乙酰氧基。

[0119] 作为b,优选为3及4,更优选为4。

[0120] 作为[b]含金属的化合物,优选为既未进行水解也未进行水解缩合的金属烷氧化物及既未进行水解也未进行水解缩合的金属酰氧化物。

[0121] 作为[b]含金属的化合物,可列举:四正丁氧化锆、四正丙氧化锆、四异丙氧化锆、四乙氧化铪、三异丙氧化铟、四异丙氧化铪、四正丙氧化铪、四正丁氧化铪、五乙氧化钽、五正丁氧化钽、五甲氧化钨、五正丁氧化钨、六乙氧化钨、六正丁氧化钨、氯化铁、二异丙氧化锌、乙酸锌二水合物、原钛酸四丁酯、四正丁氧化钛、四正丙氧化钛、双(2,4-戊二酮)二正丁氧化锆、三正丁氧化钛硬脂酸酯、双(环戊二烯基)二氯化铪、双(环戊二烯基)二氯化钨、二乙酰基[(S)-(-)-2,2'-双(二苯基膦基)-1,1'-联萘]钌、[亚乙基双(二苯基膦)]二氯化钴、丁氧化钛寡聚物、氨基丙基三甲氧基钛、氨基丙基三乙氧基锆、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基锆、γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基锆、3-异氰基丙基三甲氧基锆、3-异氰基丙基三乙氧基锆、三乙氧基单(乙酰丙酮)钛、三正丙氧基单(乙酰丙酮)钛、三异丙氧基单(乙酰丙酮)钛、三乙氧基单(乙酰丙酮)锆、三正丙氧基单(乙酰丙酮)锆、三异丙氧基单(乙酰丙酮)锆、二异丙氧基双(乙酰丙酮)钛、二正丁氧基双(乙酰丙酮)钛、二正丁氧基双(乙酰丙酮)锆、三(3-甲基丙烯酰氧基丙基)甲氧基锆、三(3-丙烯酰氧基丙基)甲氧基锆、四异丙氧化锡、四正丁氧化锡、氧化镧、氧化钇等。

[0122] 这些中,优选为金属烷氧化物及金属酰氧化物,更优选为金属烷氧化物,进而优选

为钛、锆、铪、钽、钨及锡的烷氧化物。

[0123] 于在[A]化合物的合成中使用有机酸的情况下,作为所述有机酸的使用量的下限,相对于[b]含金属的化合物1摩尔,优选为1摩尔,更优选为2摩尔。另一方面,作为所述有机酸的使用量的上限,相对于[b]含金属的化合物1摩尔,优选为6摩尔,更优选为5摩尔。

[0124] 在[A]化合物的合成反应时,除金属化合物(b1)及[a]有机酸以外,也可添加能成为所述式(α)的化合物中的L所表示的多牙配体的化合物或能成为交联配体的化合物等。作为能成为所述交联配体的化合物,例如可列举具有多个羟基、异氰酸酯基、氨基、酯基及酰胺基的化合物等。

[0125] 作为使用[b]含金属的化合物进行水解缩合反应的方法,例如可列举使[b]含金属的化合物在包含水的溶媒中进行水解缩合反应的方法等。在所述情况下,视需要也可添加具有水解性基的其他化合物。作为所述水解缩合反应中使用的水的量的下限,相对于[b]含金属的化合物等所具有的水解性基,优选为0.2倍摩尔,更优选为1倍摩尔,进而优选为3倍摩尔。作为所述水的量的上限,优选为20倍摩尔,更优选为15倍摩尔,进而优选为10倍摩尔。

[0126] 作为使用[b]含金属的化合物进行配体交换反应的方法,例如可列举将[b]含金属的化合物及[a]有机酸混合的方法等。在所述情况下,可在溶媒中混合,也可不使用溶媒来混合。另外,在所述混合中,视需要也可添加三乙胺等碱。作为所述碱的添加量,相对于[b]含金属的化合物及[a]有机酸的合计使用量100质量份,例如为1质量份以上且200质量份以下。

[0127] 作为[A]化合物的合成反应中使用的溶媒(以下,也称为“[d]溶媒”),并无特别限定,例如可使用与作为后述的[B]溶媒而例示的溶媒相同的溶媒。这些中,优选为醇系溶媒、醚系溶媒、酯系溶媒及烃系溶媒,更优选为醇系溶媒、醚系溶媒及酯系溶媒,进而优选为单醇系溶媒、多元醇部分醚系溶媒、多元醇部分醚羧酸酯系溶媒,特别优选为碳数1~4的单醇系溶媒、丙二醇单乙醚、丙二醇单甲醚乙酸酯。

[0128] 于在[A]化合物的合成反应中使用[d]溶媒的情况下,可在反应后去除所使用的溶媒,也可在反应后不去除而直接作为所述抗蚀剂底层膜形成组合物的[B]溶媒。

[0129] [[B]溶媒]

[0130] 作为[B]溶媒,若为至少能够将[A]化合物及其他任意成分等溶解或分散的溶媒,则并无特别限定。所述组合物可含有一种或两种以上的[B]溶媒。

[0131] 作为[B]溶媒,可列举有机溶媒。作为有机溶媒,例如可列举:醇系溶媒、酮系溶媒、醚系溶媒、酯系溶媒、含氮系溶媒、含硫系溶媒等。

[0132] 作为醇系溶媒,例如可列举:甲醇、乙醇、正丙醇等单醇系溶媒;乙二醇、1,2-丙二醇、三乙二醇、三丙二醇等多元醇系溶媒等。

[0133] 作为酮系溶媒,例如可列举:甲基乙基酮、甲基异丁基酮、2-庚酮等链状酮系溶媒;环己酮等环状酮系溶媒等。

[0134] 作为醚系溶媒,例如可列举:正丁醚等链状醚系溶媒;四氢呋喃、1,4-二噁烷等环状醚系溶媒等多元醇醚系溶媒;丙二醇单乙醚、三丙二醇单甲醚、四乙二醇单甲醚等多元醇部分醚系溶媒等。

[0135] 作为酯系溶媒,例如可列举:碳酸二乙酯等碳酸酯系溶媒;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等乙酸单酯系溶媒;γ-丁内酯等内酯系溶媒;二乙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲

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。

[0136] 作为含氮系溶媒,例如可列举N,N-二甲基乙酰胺等链状含氮系溶媒、N-甲基吡咯烷酮等环状含氮系溶媒等。

[0137] 作为含硫系溶媒,例如可列举:二甲基砜、二甲基亚砜等链状含硫系溶媒;环丁砜等环状含硫系溶媒等。

[0138] 除此以外,可列举:甲苯、二甲苯、均三甲苯等芳香族系溶媒等。

[0139] 作为[B]溶媒,优选为醚系溶媒、酯系溶媒、酮系溶媒或它们的组合,更优选为多元醇部分醚系溶媒、乙酸单酯系溶媒、多元醇部分醚羧酸酯系溶媒、链状酮系溶媒或它们的组合,进而优选为丙二醇单乙醚、乙酸丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、2-庚酮或它们的组合。

[0140] 作为[B]溶媒在[A]化合物及[B]溶媒的合计量中所占的含量的下限,更优选为50质量%,优选为60质量%,更优选为70质量%。作为所述含量的上限,优选为99质量%,更优选为95质量%,更优选为90质量%。通过将[B]溶媒的含量设为所述范围,可容易制备所述组合物,并且可提高涂布性。

[0141] [其他任意成分]

[0142] 所述组合物也可含有例如酸产生剂、高分子添加剂、聚合抑制剂、表面活性剂等作为所述成分以外的其他成分。

[0143] 在所述组合物含有其他任意成分的情况下,所述组合物中的其他任意成分的含量可根据所使用的其他任意成分的种类或功能等来适当决定。

[0144] 酸产生剂为通过放射线的照射和/或加热而产生酸的化合物。所述组合物可含有一种或两种以上的酸产生剂。

[0145] 作为酸产生剂,例如可列举鎓盐化合物、N-磺酰氧基酰亚胺化合物等。

[0146] 所述组合物通过含有高分子添加剂,可进一步提高对基板或有机底层膜的涂敷性或膜的连续性。所述组合物可含有一种或两种以上的高分子添加剂。

[0147] 作为高分子添加剂,例如可列举:(聚)氧化烯系高分子化合物、含氟系高分子化合物、非氟系高分子化合物等。

[0148] 作为(聚)氧化烯系高分子化合物,例如可列举:(聚)氧乙烯(聚)氧丙烯加成物等聚氧化烯类;二乙二醇庚醚、聚氧乙烯油烯基醚、聚氧丙烯丁醚、聚氧乙烯聚氧丙烯-2-乙基己醚、朝碳数12~14的高级醇的氧乙烯氧丙烯加成物等(聚)氧基烷基醚类;聚氧丙烯苯醚、聚氧乙烯壬基苯醚等(聚)氧化烯(烷基)芳醚类;对2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇、3-甲基-1-丁炔-3-醇等炔属醇加成聚合环氧烷而成的炔属醚类;二乙二醇油酸酯、二乙二醇月桂酸酯、乙二醇二硬脂酸酯等(聚)氧化烯脂肪酸酯类;聚氧乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐三油酸酯等(聚)氧化烯山梨糖醇酐脂肪酸酯类;聚氧丙烯甲醚硫酸钠、聚氧乙烯十二烷基苯酚醚硫酸钠等(聚)氧化烯烷基(芳基)醚硫酸酯盐类;(聚)氧乙烯硬脂基磷酸酯等(聚)氧化烯烷基磷酸酯类;聚氧乙烯月桂基胺等(聚)氧化烯烷基胺类等。

[0149] 作为含氟系高分子化合物,例如可列举日本专利特开2011-89090号公报中所记载的化合物。作为含氟系高分子化合物,例如可列举包含源自具有氟原子的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元、及源自具有两个以上(优选为五个以上)的亚烷氧基(优选为亚乙氧基、亚丙氧基)的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元的化合物等。

[0150] 作为非氟系高分子化合物,例如可列举:(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸异壬酯等直链状或分支状的(甲基)丙烯酸烷基酯;(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯等(甲基)丙烯酸烷氧基乙酯;乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯等烷二醇二(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯;(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、壬基苯氧基聚乙二醇(具有-$(CH_2CH_2O)_n$-结构、n=1~17)(甲基)丙烯酸酯等包含一种或两种以上的源自(甲基)丙烯酸酯单体等的重复单元的化合物等。

[0151] 所述组合物通过含有聚合抑制剂,可提高所述组合物的保存稳定性。所述组合物可含有一种或两种以上的聚合抑制剂。

[0152] 作为聚合抑制剂,例如可列举:4-甲氧基苯酚、2,5-二-叔丁基对苯二酚等对苯二酚化合物;N-亚硝基苯基羟基胺及其铝盐等亚硝基化合物等。

[0153] 所述组合物通过含有表面活性剂,可进一步提高对基板或有机底层膜的涂敷性或膜的连续性。所述组合物可含有一种或两种以上的表面活性剂。

[0154] 作为表面活性剂的市售品,例如可列举:“纽克尔(Newcol)2320”、“纽克尔(Newcol)714-F”、“纽克尔(Newcol)723”、“纽克尔(Newcol)2307”、“纽克尔(Newcol)2303”(以上为日本乳化剂(股));“皮奥宁(Pionin)D-1107-S”、“皮奥宁(Pionin)D-1007”、“皮奥宁(Pionin)D-1106-DIR”、“新克尔根(Newkalgen)TG310”、“新克尔根(Newkalgen)TG310”、“皮奥宁(Pionin)D-6105-W”、“皮奥宁(Pionin)D-6112”、“皮奥宁(Pionin)D-6512”(以上为竹本油脂(股));“萨非诺尔(Surfynol)420”、“萨非诺尔(Surfynol)440”、“萨非诺尔(Surfynol)465”、“萨非诺尔(Surfynol)2502”(以上为日本空气产品(Japan Air Products)(股));“美佳法(Megafac)F171”、“美佳法(Megafac)F172”、“美佳法(Megafac)F173”、“美佳法(Megafac)F176”、“美佳法(Megafac)F177”、“美佳法(Megafac)F141”、“美佳法(Megafac)F142”、“美佳法(Megafac)F143”、“美佳法(Megafac)F144”、“美佳法(Megafac)R30”、“美佳法(Megafac)F437”、“美佳法(Megafac)F475”、“美佳法(Megafac)F479”、“美佳法(Megafac)F482”、“美佳法(Megafac)F562”、“美佳法(Megafac)F563”、“美佳法(Megafac)F780”、“美佳法(Megafac)R-40”、“美佳法(Megafac)DS-21”、“美佳法(Megafac)RS-56”、“美佳法(Megafac)RS-90”、“美佳法(Megafac)RS-72-K”(以上为迪爱生(DIC)(股));“弗洛德(Fluorad)FC430”、“弗洛德(Fluorad)FC431”(以上为住友3M(股));“阿萨佳(Asahi Guard)AG710”、“沙福隆(Surflon)S-382”、“沙福隆(Surflon)SC-101”、“沙福隆(Surflon)SC-102”、“沙福隆(Surflon)SC-103”、“沙福隆(Surflon)SC-104”、“沙福隆(Surflon)SC-105”、“沙福隆(Surflon)SC-106”(以上为旭硝子(AGC)(股));“FTX-218”、“NBX-15”(奈奥斯(NEOS)(股))等。

[0155] [抗蚀剂底层膜形成用组合物的制备方法]

[0156] 所述抗蚀剂底层膜形成用组合物可通过将[A]化合物、[B]溶媒及视需要的任意成分以规定的比例混合,优选为利用孔径为0.5μm以下的薄膜过滤器等对所获得的混合物进行过滤来制备。

[0157] <清洗液>

[0158] 所述清洗液含有[E]有机酸。所述清洗液优选为还含有有机溶媒(以下,也称为“[G]有机溶媒”)。所述清洗液也可含有水作为有机溶媒以外的其他溶媒。所述清洗液也可在不损及本发明的效果的范围内含有其他任意成分。作为任意成分,例如可列举作为所述式(α)中的L所表示的配体而例示的成分等。

[0159] [[E]有机酸]

[0160] [E]有机酸为并非聚合物的有机酸。通过将[E]有机酸加入至清洗液中,而容易去除形成于基板的周缘部的膜。作为[E]有机酸的分子量的下限,就排液稳定性的方面而言,优选为45,更优选为55,进而优选为65,特别优选为70。作为[C]有机酸的分子量的上限,优选为500,更优选为400,进而优选为300。[E]有机酸可单独使用一种或组合使用两种以上。作为[E]有机酸,可适宜地采用[A]化合物的合成中所使用的[a]有机酸。

[0161] 作为[E]有机酸,优选为羧酸。更具体而言,例如可列举:甲酸、乙酸、丙酸、丁酸(butyric acid)、异丁酸(isobutyric acid)、戊酸、己酸、2-乙基己酸、环己烷羧酸、环己基乙酸、1-金刚烷羧酸、苯甲酸、苯基乙酸等包含脂肪族饱和烃基和/或芳香族烃基与羧基的羧酸;

[0162] 二氟乙酸、三氟乙酸、五氟丙酸、七氟丁酸、氟苯基乙酸、二氟苯甲酸等含氟原子的单羧酸;

[0163] 10-羟基癸酸、5-氧代己酸、3-甲氧基环己烷羧酸、樟脑羧酸、二硝基苯甲酸、硝基苯基乙酸、乳酸、羟乙酸、甘油酸、水杨酸、大茴香酸、没食子酸、呋喃羧酸等在羧基以外的部分包含含氟原子以外的杂原子的基的单羧酸;

[0164] 丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、异丁烯酸、3-丁烯酸、白芷酸、甘菊花酸、4-戊烯酸、肉桂酸、山梨酸、丙炔酸、2-丁炔酸等不饱和单羧酸;

[0165] 乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、十二烷二羧酸、丙烷三羧酸、丁烷四羧酸、环己烷六羧酸、1,4-萘二羧酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三甲酸、均苯四甲酸、1,2,3,4-环丁烷四羧酸等包含单键、脂肪族饱和烃基和/或芳香族烃基与多个羧基的多羧酸;

[0166] 所述多羧酸的部分酯化物;

[0167] 二氟丙二酸、四氟邻苯二甲酸、六氟戊二酸等含氟原子的多羧酸;

[0168] 酒石酸、柠檬酸、苹果酸、羟丙二酸、氧二乙酸、亚氨基二乙酸等在羧基以外的部分包含氟原子以外的杂原子的多羧酸;

[0169] 马来酸、富马酸、鸟头酸等不饱和多羧酸等。

[0170] 就清洗性及排液稳定性的方面而言,[E]有机酸优选为不饱和羧酸,更优选为不饱和单羧酸,进而优选为选自由丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、异丁烯酸及3-丁烯酸所组成的群组中的至少一种。

[0171] 作为[E]有机酸在所述清洗液中所含有的所有成分中所占的含有比例的下限,优选为0.5质量%,更优选为1质量%,进而优选为2质量%,特别优选为3质量%。作为所述含有比例的上限,优选为80质量%,更优选为70质量%,进而优选为65质量%,特别优选为60质量%。通过将[E]有机酸的含有比例设为所述范围,可进一步提高清洗性及排液稳定性。

[0172] [[G]有机溶媒]

[0173] 作为所述清洗液中适宜含有的[G]有机溶媒,可采用作为含有在所述抗蚀剂底层

膜形成用组合物中的[B]溶媒而例示的所述有机溶媒。

[0174] 所述[G]有机溶媒优选为选自由所述酮系溶媒及所述酯系溶媒所组成的群组中的至少一种,更优选为所述链状酮系溶媒、所述乙酸单酯系溶媒、所述多元醇部分醚羧酸酯系溶媒或它们的组合,进而优选为乙酸丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、2-庚酮或它们的组合。

[0175] 作为[G]有机溶媒在[E]有机酸及[G]有机溶媒的合计量中所占的含量的下限,更优选为20质量%,优选为30质量%,更优选为35质量%。作为所述含量的上限,优选为99质量%,更优选为98质量%,更优选为95质量%。

[0176] [清洗液的制备方法]

[0177] 所述清洗液可通过将[E]有机酸及视需要的[G]有机溶媒或任意成分以规定的比例混合,优选为利用孔径为0.5μm以下的薄膜过滤器等对所获得的混合物进行过滤来制备。

[0178] [涂敷工序]

[0179] 在涂敷工序中,在基板上直接或间接地涂敷所述抗蚀剂底层膜形成用组合物。作为抗蚀剂底层膜形成用组合物的涂敷方法,并无特别限定,例如可利用旋转涂敷、流延涂敷、辊涂敷等适当的方法来实施。由此,可形成涂敷膜,通过引起[B]溶媒的挥发等而可形成抗蚀剂底层膜。

[0180] 作为基板,例如可列举硅基板、铝基板、镍基板、铬基板、钼基板、钨基板、铜基板、钽基板、钛基板等金属或类金属基板等,这些中,优选为硅基板。所述基板也可为形成有氮化硅膜、氧化铝膜、二氧化硅膜、氮化钽膜、氮化钛膜等的基板。

[0181] 作为所形成的抗蚀剂底层膜的与平均厚度的下限,优选为3nm,更优选为5nm,进而优选为10nm。作为所述平均厚度的上限,优选为500nm,更优选为200nm,进而优选为60nm。此外,平均厚度的测定方法基于实施例的记载。

[0182] 所述半导体基板的制造方法优选为还包括对通过所述涂敷工序而形成的涂敷膜进行加热的工序(以下,也称为“加热工序”)。通过涂敷膜的加热而可促进抗蚀剂底层膜的形成。更详细而言,通过涂敷膜的加热而可促进[B]溶媒的挥发等。

[0183] 所述涂敷膜的加热通常可在大气下进行,也可在氮气环境下进行。作为加热时的温度的下限,优选为150℃,更优选为200℃。作为所述温度的上限,优选为600℃,更优选为500℃。作为加热时的时间的下限,优选为15秒,更优选为30秒。作为所述时间的上限,优选为1,200秒,更优选为600秒。

[0184] [有机底层膜形成工序]

[0185] 在本工序中,在所述抗蚀剂图案形成工序之前,在具有通过所述涂敷工序而形成的所述抗蚀剂底层膜的基板上直接或间接地形成有机底层膜。

[0186] 有机底层膜可通过有机底层膜形成用组合物的涂敷等来形成。作为通过有机底层膜形成用组合物的涂敷来形成有机底层膜的方法,例如可列举通过在具有所述抗蚀剂底层膜的基板上直接或间接地涂敷有机底层膜形成用组合物,对所形成的涂敷膜进行加热或曝光而使其硬化等的方法等。作为所述有机底层膜形成用组合物,例如可使用JSR(股)的“HM8006”等。关于加热或曝光的各条件,可根据所使用的有机底层膜形成用组合物的种类等来适当决定。

[0187] [含硅膜形成工序]

[0188] 在本工序中,在所述抗蚀剂图案形成工序之前,在具有通过所述涂敷工序而形成

的所述抗蚀剂底层膜的基板上直接或间接地形成含硅膜。

[0189] 作为在具有所述抗蚀剂底层膜的基板上间接地形成含硅膜的情况,例如可列举在所述抗蚀剂底层膜上形成有抗蚀剂底层膜的表面改质膜的情况等。

[0190] 含硅膜可通过含硅膜形成用组合物的涂敷、化学蒸镀(化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition,CVD))法、原子层沉积(Atomic Layer Deposition,ALD)等来形成。作为通过含硅膜形成用组合物的涂敷来形成含硅膜的方法,例如可列举通过将含硅膜形成用组合物直接或间接地涂敷于所述抗蚀剂底层膜上,对所形成的涂敷膜进行曝光和/或加热而使其硬化等的方法等。作为所述含硅膜形成用组合物的市售品,例如可使用“NFC SOG01”、“NFC SOG04”、“NFC SOG080”(以上为JSR(股)公司制造)等。可通过化学蒸镀(CVD)法或原子层沉积(ALD)来形成氧化硅膜、氮化硅膜、氧氮化硅膜、非晶硅膜。

[0191] [清洗工序]

[0192] 在本工序中,利用清洗液对所述基板的周缘部进行清洗。作为清洗液,可适宜地使用所述清洗液。

[0193] 作为清洗方法,并无特别限定,可采用现有的方法。代表性而言,首先,使形成有各种膜的基板以规定速度旋转。其次,一边自清洗液喷出喷嘴喷出清洗液,一边使清洗液喷出喷嘴以规定速度自旋转中的基板的外周端部朝向基板的中心移动。在清洗液喷出喷嘴移动了规定距离的时点停止移动,进而喷出规定时间的清洗液。其后,停止清洗液自清洗液喷出喷嘴的喷出,视需要进行干燥,由此完成清洗。基板的旋转速度、清洗液的每单位时间的喷出量、清洗液喷出喷嘴的移动速度及移动距离、停止清洗液喷出喷嘴的移动后的清洗液喷出时间等只要根据基板尺寸、所形成的膜的数量、种类及厚度、以及清洗面积等来适当设定即可。

[0194] 可于在基板上涂敷所述抗蚀剂底层膜形成用组合物后,经过或不经过所述加热工序地进行清洗工序。于在涂敷工序后,不经过所述加热工序地进行清洗工序的情况下,优选为在清洗工序后进行所述加热工序。

[0195] [抗蚀剂图案形成工序]

[0196] 在本工序中,在所述清洗工序后,在所述抗蚀剂底层膜上直接或间接地形成抗蚀剂图案。作为进行本工序的方法,例如可列举:使用抗蚀剂组合物的方法、使用纳米压印法的方法、使用自组织化组合物的方法等。作为在所述抗蚀剂底层膜上间接地形成抗蚀剂图案的情况,例如可列举在所述半导体基板的制造方法包括所述含硅膜形成工序的情况下,在所述含硅膜上形成抗蚀剂图案的情况等。

[0197] 关于使用所述抗蚀剂组合物的方法,具体而言,以所形成的抗蚀剂膜成为规定的厚度的方式涂敷抗蚀剂组合物后,视需要进行预烘烤,由此使涂敷膜中的溶媒挥发,由此形成抗蚀剂膜。

[0198] 作为所述抗蚀剂组合物,例如可列举:含有感放射线性酸产生剂的正型或负型的化学增幅型抗蚀剂组合物、含有碱可溶性树脂与醌二叠氮化物系感光剂的正型抗蚀剂组合物、含有碱可溶性树脂与交联剂的负型抗蚀剂组合物等。此外,在本工序中,也可直接使用市售的抗蚀剂组合物。

[0199] 其次,通过选择性的放射线照射而对所述所形成的抗蚀剂膜进行曝光。作为曝光中所使用的放射线,可根据抗蚀剂组合物中所使用的感放射线性酸产生剂的种类来适当选

择,例如可列举:可见光线、紫外线、远紫外线、X射线、γ射线等电磁波;电子束、分子束、离子束等粒子束等。这些中,优选为远紫外线,更优选为KrF准分子激光光(248nm)、ArF准分子激光光(193nm)、F_2准分子激光光(波长157nm)、Kr_2准分子激光光(波长147nm)、ArKr准分子激光光(波长134nm)或极紫外线(波长13.5nm等,以下也称为"EUV(Extreme Ultraviolet)"),进而优选为KrF准分子激光光、ArF准分子激光光或EUV。

[0200] 在所述曝光后,为了提高分辨率、图案轮廓、显影性等,可进行后烘烤。所述后烘烤的温度及时间可根据所使用的抗蚀剂组合物的种类等来适当决定。

[0201] 其次,利用显影液对所述经曝光的抗蚀剂膜进行显影来形成抗蚀剂图案。所述显影可为碱显影,也可为有机溶媒显影。作为显影液,在碱显影的情况下,可列举:氨、三乙醇胺、氢氧化四甲基铵(tetramethyl ammonium hydroxide,TMAH)、氢氧化四乙基铵等碱性水溶液。在这些碱性水溶液中也可添加适量的例如甲醇、乙醇等醇类等水溶性有机溶媒、表面活性剂等。另外,在有机溶媒显影的情况下,作为显影液,例如可列举作为上文所述的所述组合物的[B]溶媒而例示的各种有机溶媒等。

[0202] 在利用所述显影液进行的显影后,进行清洗、干燥,由此可形成规定的抗蚀剂图案。

[0203] [蚀刻工序]

[0204] 在本工序中,通过以所述抗蚀剂图案为掩模的蚀刻而在所述抗蚀剂底层膜上形成图案。作为蚀刻的次数,可为一次,也可为多次,即,以通过蚀刻而获得的图案为掩模来依次进行蚀刻,就获得更良好的形状的图案的观点而言,优选为多次。在进行多次蚀刻的情况下,按照含硅膜、有机底层膜、抗蚀剂底层膜及基板的顺序依次进行蚀刻。作为蚀刻的方法,可列举干式蚀刻、湿式蚀刻等。这些中,就使基板的图案的形状更良好的观点而言,优选为干式蚀刻。在所述干式蚀刻中可使用例如氧等离子体等气体等离子体等。通过所述蚀刻而可获得具有规定的图案的半导体基板。

[0205] 作为干式蚀刻,例如可使用现有的干式蚀刻装置来进行。作为干式蚀刻中使用的蚀刻气体,可根据掩模图案、被蚀刻的膜的元素组成等来适当选择,例如可列举:CHF_3、CF_4、C_2F_6、C_3F_8、SF_6等氟系气体;Cl_2、BCl_3等氯系气体;O_2、O_3、H_2O等氧系气体;H_2、NH_3、CO、CO_2、CH_4、C_2H_2、C_2H_4、C_2H_6、C_3H_4、C_3H_6、C_3H_8、HF、HI、HBr、HCl、NO等还原性气体;He、N_2、Ar等惰性气体等。这些气体也可混合使用。在以抗蚀剂底层膜的图案为掩模而对基板进行蚀刻的情况下,通常可使用氟系气体。

[0206] 《抗蚀剂底层膜的形成方法》

[0207] 所述抗蚀剂底层膜的形成方法包括在基板上直接或间接地涂敷抗蚀剂底层膜形成用组合物的工序。作为抗蚀剂底层膜形成用组合物,可适宜地采用在所述半导体基板的制造方法中所使用的抗蚀剂底层膜形成用组合物。作为涂敷工序,可适宜地采用所述半导体基板的制造方法中的涂敷工序。

[0208] 《清洗液》

[0209] 所述清洗液含有[E]有机酸。进而,所述清洗液优选为含有有机溶媒。所述清洗液也可含有水作为有机溶媒以外的其他溶媒。作为此种清洗液,可适宜地采用所述半导体基板的制造方法中所使用的清洗液。

[0210] 实施例

[0211] 以下,对实施例进行说明。此外,以下所示的实施例表示本发明的具代表性的实施例的一例,由此,并不狭隘地解释本发明的范围。

[0212] 本实施例中的包含[A]化合物的混合物中的溶媒以外的成分的浓度、包含[A]化合物的混合物中的水解缩合物的重量平均分子量(Mw)及膜的平均厚度是通过下述方法来测定。

[0213] [包含[A]化合物的混合物中的溶媒以外的成分的浓度]

[0214] 对将包含[A]化合物的混合物0.5g在250℃下煅烧30分钟后的残渣的质量进行测定,将所述残渣的质量除以包含[A]化合物的混合物的质量,由此算出包含[A]化合物的混合物中的溶媒以外的成分的浓度(质量%)。

[0215] [重量平均分子量(Mw)]

[0216] 使用GPC管柱(东曹(Tosoh)(股)的“AWM-H”两根、“AW-H”一根及“AW2500”两根),在流量:0.3mL/分钟、溶出溶媒:在N,N-二甲基乙酰胺中添加LiBr(30mM)及柠檬酸(30mM)而得的物质、管柱温度:40℃的分析条件下,通过以单分散聚苯乙烯为标准的凝胶渗透色谱(检测器:示差折射计)来测定。

[0217] [抗蚀剂底层膜的平均厚度]

[0218] 抗蚀剂底层膜的平均厚度是使用分光椭圆偏振计(J.A.沃兰(J.A.WOOLLAM)公司的“M2000D”),在抗蚀剂底层膜的包含中心在内的间隔为5cm的任意9点位置处测定膜厚,算出这些膜厚的平均值来求出。

[0219] <[A]化合物的合成>

[0220] 以下示出[A]化合物的合成中使用的[m]化合物、[x]化合物、[d]溶媒及[B]溶媒。在以下的合成例中,只要无特别说明,则“质量份”是指将所使用的[m]化合物的质量设为100质量份时的值。另外,“摩尔比”是指将所使用的[m]化合物的物质量设为1时的值。将包含[A]化合物的混合物中的溶媒以外的成分的浓度(质量%)一并示于表1中。下述表1中的“-”表示未使用相应的成分。

[0221] 作为[m]化合物,使用以下化合物。

[0222] m-1:四正丙氧基锆(IV)

[0223] m-2:四正丁氧基锆(IV)

[0224] m-3:四正丙氧基铪(IV)

[0225] m-4:四异丙氧基钛(IV)

[0226] m-5:五乙氧基钽(V)

[0227] m-6:四异丙氧基锡(IV)

[0228] 作为[x]化合物,使用以下化合物。

[0229] x-1:丙酸

[0230] x-2:丁酸

[0231] x-3:异丁酸

[0232] x-4:甲基丙烯酸

[0233] x-5:2-乙基己酸

[0234] x-6:乙酰丙酮

[0235] x-7:二乙醇胺

[0236] 作为[d]溶媒,使用以下化合物。

[0237] d-1:正丙醇

[0238] d-2:乙醇

[0239] d-3:1-丁醇

[0240] d-4:异丙醇

[0241] 作为[B]溶媒,使用以下化合物。

[0242] B-1:丙二醇单甲醚乙酸酯

[0243] B-2:丙二醇单乙醚

[0244] [合成例1-1]([A]化合物(A-1)的合成)

[0245] 在氮气环境下,在反应容器内投入化合物(m-1)、溶媒(d-1)(40质量份)。在所述反应容器中,在50℃下一边进行搅拌一边历时20分钟滴加化合物(x-1)(摩尔比5)。继而,在80℃下实施3小时反应。反应结束后,将反应容器内冷却至30℃以下。对通过冷却而获得的沉淀物进行过滤分离,利用正己烷(100质量份)进行清洗后,进行真空干燥,由此获得化合物(A-1)。

[0246] [合成例1-2]([A]化合物(A-2)的合成)

[0247] 在氮气环境下,在反应容器内投入化合物(m-1)、溶媒(d-1)(200质量份)。在所述反应容器中,在50℃下一边进行搅拌,一边历时20分钟滴加化合物(x-2)(摩尔比5)。继而,在80℃下实施3小时反应。反应结束后,将反应容器内冷却至30℃以下。在经冷却的反应溶液中加入溶媒(B-1)900质量份后,使用蒸发器将溶媒(d-1)、通过反应而生成的醇及剩余的溶媒(B-1)去除,获得包含化合物(A-2)的混合物。包含[A]化合物(A-2)的混合物中的溶媒以外的成分的浓度为14质量%。

[0248] [合成例1-10、1-14]([A]化合物(A-10)、(A-14)的合成)

[0249] 除使用下述表1所示的种类及使用量的[m]化合物、[x]化合物、[d]溶媒以外,与合成例1-1同样地进行,从而获得[A]化合物(A-10)、[A]化合物(A-14)。

[0250] [合成例1-3～1-9、合成例1-11～1-13及1-17]([A]化合物(A-3)～(A-9)、(A-11)～(A-13)及(A-17)的合成)

[0251] 除使用下述表1所示的种类及使用量的[m]化合物、[x]化合物、[d]溶媒、[B]溶媒以外,与合成例1-2同样地进行,从而获得包含[A]化合物(A-3)～(A-9)、(A-11)～(A-13)及(A-17)的混合物。

[0252] [合成例1-15]([A]化合物(A-15)的合成)

[0253] 在氮气环境下,在反应容器内投入化合物(m-4)。在所述反应容器中,在室温(25℃～30℃)下一边进行搅拌一边历时30分钟滴加化合物(x-6)(摩尔比2)。继而,在60℃下实施2小时反应。反应结束后,将反应容器内冷却至30℃以下。利用溶媒(d-4)(900质量份)对经冷却的反应溶液进行稀释。在所述反应容器内,在室温(25℃～30℃)下一边进行搅拌一边历时10分钟滴加水(摩尔比2)。继而,在60℃下实施2小时水解缩合反应。水解缩合反应结束后,将反应容器内冷却至30℃以下。在经冷却的反应溶液中加入溶媒(B-2)1,000质量份后,使用蒸发器将水、异丙醇、通过反应而生成的醇、水及剩余的溶媒(B-2)去除,获得包含化合物(A-15)的混合物包含[A]化合物(A-15)的混合物中的溶媒以外的成分的浓度为13质量%。

[0254] [合成例1-16]([A]化合物(A-16)的合成)

[0255] 除使用下述表1所示的种类及使用量的[m]化合物、[x]化合物、[d]溶媒及[B]溶媒以外,与合成例1-15同样地进行,从而获得包含[A]化合物(A-16)的混合物。

[0256] [表1]

[0257]

	[A]化合物	[m]化合物		[x]化合物		[d]溶媒	[B]溶媒	包含[A]化合物的混合物中的溶媒以外的成分的浓度(质量%)
		种类	摩尔比	种类	摩尔比	种类	种类	
合成例 1-1	A-1	m-1	1	x-1	5	d-1	-	100
合成例 1-2	A-2	m-1	1	x-2	5	d-1	B-1	14
合成例 1-3	A-3	m-1	1	x-3	5	d-1	B-1	14
合成例 1-4	A-4	m-1	1	x-4	1	d-1	B-1	13
合成例 1-5	A-5	m-1	1	x-4	2	d-1	B-1	13
合成例 1-6	A-6	m-1	1	x-4	3	d-1	B-1	13
合成例 1-7	A-7	m-1	1	x-4	5	d-1	B-1	20
合成例 1-8	A-8	m-1	1	x-5	5	d-1	B-1	20
合成例 1-9	A-9	m-2	1	x-4	5	d-3	B-1	20
合成例 1-10	A-10	m-3	1	x-4	5	d-1	-	100
合成例 1-11	A-11	m-4	1	x-3	5	d-4	B-1	13
合成例 1-12	A-12	m-5	1	x-3	6	d-2	B-1	13
合成例 1-13	A-13	m-2	1	x-6	1	d-3	B-2	14
合成例 1-14	A-14	m-2	1	x-6	4	d-3	-	100
合成例 1-15	A-15	m-4	1	x-6	2	d-4	B-2	13
合成例 1-16	A-16	m-4	1	x-7	2	d-4	B-1	20
合成例 1-17	A-17	m-6	1	x-4	5	d-4	B-1	20

[0258] <组合物的制备>

[0259] 以下示出组合物的制备中使用的[A]化合物、[B]溶媒及[F]其他任意成分。

[0260] 作为[A]化合物,使用所述所合成的化合物(A-1)～化合物(A-17)。

[0261] 作为[B]溶媒,除[A]化合物的合成中使用的(B-1)及(B-2)以外,还使用以下化合物。

[0262] B-3:环己酮

[0263] B-4:均三甲苯

[0264] B-5:乙酸丁酯

[0265] B-6:2-庚酮

[0266] 作为[F]其他任意成分,使用以下化合物。

[0267] F-1:4-甲氧基苯酚

[0268] [实施例1-1]组合物(J-1)的制备

[0269] 如下述表2所示那样,以相对于[A]化合物(A-1)10质量份而言作为[B]溶媒的(B-3)成为90质量份的方式混合。利用孔径为0.2μm的聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene,PTFE)过滤器对所获得的溶液进行过滤,从而制备组合物(J-1)。下述表2中的[F]其他任意成分中的“-”表示未使用[F]其他任意成分。以下相同。

[0270] [实施例1-2]组合物(J-2)的制备

[0271] 如下述表2所示那样,将包含[A]化合物(A-2)的混合物与作为[B]溶媒的(B-1)以相对于[A]化合物(A-2)中的溶媒以外的成分10质量份而言[B]溶媒成为90质量份(也包含含有[A]化合物的混合物中所含的[B]溶媒)的方式混合。利用孔径为0.2μm的聚四氟乙烯(PTFE)过滤器对所获得的溶液进行过滤,从而制备组合物(J-2)。

[0272] [实施例1-3～1-29]组合物(J-3)～(J-29)的制备

[0273] 除将各成分的种类及含量设为如下述表2所示那样以外,与实施例1-1或实施例1-2同样地操作,从而制备组合物(J-3)～(J-29)。下述表2中的“-”表示未使用相应的成分。

[0274] [表2]

[0275]

	组合物(J)	[A]化合物或包含[A]化合物的混合物中的溶媒以外的成分		[B]溶媒		[F]其他任意成分	
		种类	含量(质量份)	种类	含量(质量份)	种类	含量(质量份)
实施例 1-1	J-1	A-1	10	B-3	90	-	-
实施例 1-2	J-2	A-2	10	B-1	90	-	-
实施例 1-3	J-3	A-3	10	B-1	90	-	-
实施例 1-4	J-4	A-4	10	B-1	89.995	F-1	0.005
实施例 1-5	J-5	A-5	10	B-1	89.995	F-1	0.005
实施例 1-6	J-6	A-6	10	B-1	89.995	F-1	0.005
实施例 1-7	J-7	A-7	10	B-1	89.995	F-1	0.005
实施例 1-8	J-8	A-7	10	B-1/B-5	72/17.995	F-1	0.005
实施例 1-9	J-9	A-7	10	B-1/B-5	54/35.995	F-1	0.005
实施例 1-10	J-10	A-7	10	B-1/B-5	36/53.995	F-1	0.005
实施例 1-11	J-11	A-8	10	B-1	90	-	-
实施例 1-12	J-12	A-8	10	B-1/B-5	72/17.995	-	-
实施例 1-13	J-13	A-8	10	B-1/B-5	54/35.995	-	-
实施例 1-14	J-14	A-8	10	B-1/B-5	36/53.995	-	-
实施例 1-15	J-15	A-9	10	B-1	89.995	F-1	0.005
实施例 1-16	J-16	A-9	10	B-1/B-6	72/17.995	F-1	0.005
实施例 1-17	J-17	A-9	10	B-1/B-6	54/35.995	F-1	0.005
实施例 1-18	J-18	A-9	10	B-1/B-6	36/53.995	F-1	0.005
实施例 1-19	J-19	A-10	10	B-1	89.995	F-1	0.005
实施例 1-20	J-20	A-11	10	B-1	89.995	F-1	0.005
实施例 1-21	J-21	A-12	10	B-1	89.995	F-1	0.005
实施例 1-22	J-22	A-13	10	B-2	90	-	-
实施例 1-23	J-23	A-14	10	B-4	90	-	-
实施例 1-24	J-24	A-14	10	B-1/B-6	72/17.995	-	-
实施例 1-25	J-25	A-14	10	B-1/B-6	54/35.995	-	-
实施例 1-26	J-26	A-14	10	B-1/B-6	36/53.995	-	-
实施例 1-27	J-27	A-15	10	B-2	90	-	-
实施例 1-28	J-28	A-16	10	B-1	90	-	-
实施例 1-29	J-29	A-17	10	B-1	90	-	-

[0276] ＜清洗液的制备＞

[0277] 以下示出清洗液的制备中使用的[E]有机酸、[G]有机溶媒及[G]有机溶媒以外的其他溶媒。

[0278] 作为[E]有机酸,使用以下的化合物(E-1)～化合物(E-10)。

[0279] E-1:甲酸

[0280] E-2:乙酸

[0281] E-3:丙酸

[0282] E-4:丙烯酸

[0283] E-5:丁酸

[0284] E-6:异丁酸

[0285] E-7:甲基丙烯酸

[0286] E-8:丁烯酸

[0287] E-9:2-乙基己酸

[0288] E-10:乙二酸

[0289] 作为[G]有机溶媒,使用以下的化合物(G-1)～化合物(G-4)及化合物(G-6)～化合物(G-7),作为[G]有机溶媒以外的其他溶媒,使用化合物(G-5)。

[0290] G-1:丙二醇单甲醚乙酸酯

[0291] G-2:乙酸丁酯

[0292] G-3:2-庚酮

[0293] G-4:丙二醇单甲醚

[0294] G-5:水

[0295] G-6:二甲基亚砜

[0296] G-7:环丁砜

[0297] [实施例2-1]清洗液(K-1)的制备

[0298] 如下述表3所示那样,以相对于[G]有机溶剂(G-1)80质量份而言作为[E]有机酸的(E-1)成为20质量份的方式混合。利用孔径为0.2μm的聚四氟乙烯(PTFE)过滤器对所获得的溶液进行过滤,从而制备清洗液(K-1)。下述表3中的“-”表示未使用相应的成分。

[0299] [实施例2-2～2-29及比较例1-1]清洗液(K-2)～(K-29)及(k-1)的制备

[0300] 除将各成分的种类及含量设为如下述表3所示那样以外,与实施例2-1同样地操作,从而制备清洗液(K-2)～(K-29)及清洗液(k-1)。

[0301] [表3]

[0302]

	清洗液（K）	[G]有机溶媒及其他溶媒		[E]有机酸	
		种类	含量（质量份）	种类	含量（质量份）
实施例 2-1	K-1	G-1	80	E-1	20
实施例 2-2	K-2	G-1	80	E-2	20
实施例 2-3	K-3	G-1	80	E-3	20
实施例 2-4	K-4	G-1	80	E-4	20
实施例 2-5	K-5	G-1	80	E-5	20
实施例 2-6	K-6	G-1	80	E-6	20
实施例 2-7	K-7	G-1	80	E-7	20
实施例 2-8	K-8	G-1	80	E-8	20
实施例 2-9	K-9	G-1	80	E-9	20
实施例 2-10	K-10	G-1	98	E-4	2
实施例 2-11	K-11	G-1	95	E-4	5
实施例 2-12	K-12	G-1	90	E-4	10
实施例 2-13	K-13	G-1	70	E-4	30
实施例 2-14	K-14	G-1	60	E-4	40
实施例 2-15	K-15	G-1	50	E-4	50
实施例 2-16	K-16	G-1	30	E-4	70
实施例 2-17	K-17	G-1	80	E-4/E-5	10/10
实施例 2-18	K-18	G-2	80	E-4	20
实施例 2-19	K-19	G-3	80	E-4	20
实施例 2-20	K-20	G-1	90	E-7	10
实施例 2-21	K-21	G-1	70	E-7	30
实施例 2-22	K-22	G-1	90	E-8	10
实施例 2-23	K-23	G-1	70	E-8	30
实施例 2-24	K-24	G-1/G-4	24/56	E-4	20
实施例 2-25	K-25	G-1/G-4/G-5	24/56/10	E-4	10
实施例 2-26	K-26	G-4/G-5	80/10	E-4	10
实施例 2-27	K-27	G-4/G-5	80/10	E-10	10
实施例 2-28	K-28	G-6	90	E-4	10
实施例 2-29	K-29	G-7	90	E-10	10
比较例 1-1	k-1	G-1	100	-	-

[0303] ＜评价＞

[0304] 使用所述制备的各组合物,并依据下述方法来对金属清洗性及排液稳定性进行评价。将评价结果示于下述表4-1及表4-2中。

[0305] [金属清洗性]

[0306] 使用旋涂机(东京电子(Tokyo Electron)(股)的“库林特拉克(CLEAN TRACK) ACT8”),并通过旋转涂敷法而将所述制备的各组合物涂敷于硅晶片(基板)上后,一边以1,500rpm进行旋转,一边使清洗液喷出喷嘴以每1秒1mm的速度朝向自基板的外周端部向基板的中心的长度为2mm的位置移动,同时以每1秒2ml的喷出量喷出清洗液(K),在自基板的外周端部向基板的中心的长度为2mm的位置处以每1秒2ml的喷出量喷出10秒钟的所述清洗液后,使所述基板在1,500rpm及30秒钟的条件下旋转。其次,将所述基板在450℃下加热60秒钟,由此获得带有平均厚度为30nm的抗蚀剂底层膜的评价用基板A。利用酸接液所获得的评价用基板A的外周部(距端部为0.3mm的表背面区域)的最表面,将通过接液而获得的液体全部回收而设为测定供试液,并通过感应耦合等离子体质量分析法(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry,ICP-MS)来测定金属量。

[0307] 除使用清洗液(k-1)作为清洗液以外,与获得评价用基板A的流程同样地进行,从而获得带有平均厚度为30nm的抗蚀剂底层膜的评价用基板B。利用酸接液所获得的评价用基板B的外周部(距端部为0.3mm的表背面区域)的最表面,将通过接液而获得的液体全部回收而设为测定供试液,并通过感应耦合等离子体质量分析法(ICP-MS)来测定金属量。

[0308] 关于金属清洗性,在自评价用基板A检测出的构成[A]化合物的金属的量以评价用基板B对比计未满10%的情况下,设为“A”,在10%以上且未满50%的情况下,设为“B”,在50%以上的情况下,评价为“C”。

[0309] [排液稳定性]

[0310] 制作混合等量的组合物(J)与清洗液(K)而成的混合溶液,通过目视来确认在23℃及-15℃下静置一星期后有无析出及浑浊。关于排液稳定性,在将所制作的混合溶液在-15℃下静置一星期后无析出及浑浊的情况下,设为“A”,于在23℃下静置一星期后无析出及浑浊但在-15℃下静置一星期后有析出或浑浊的情况下,评价为“B”。

[0311] [表4-1]

[0312]

	组合物(J)	清洗液(K)	金属清洗性	排液稳定性
实施例3-1	J-1	K-1	A	B
实施例3-2	J-1	K-2	A	B
实施例3-3	J-1	K-3	A	A
实施例3-4	J-1	K-4	A	A
实施例3-5	J-1	K-5	A	A
实施例3-6	J-1	K-6	A	A
实施例3-7	J-1	K-7	A	A
实施例3-8	J-1	K-8	A	A
实施例3-9	J-1	K-9	A	A
实施例3-10	J-1	K-10	B	A
实施例3-11	J-1	K-11	A	A
实施例3-12	J-1	K-12	A	A

实施例3-13	J-1	K-13	A	A
实施例3-14	J-1	K-14	A	A
实施例3-15	J-1	K-15	A	A
实施例3-16	J-1	K-16	B	A
实施例3-17	J-1	K-17	A	A
实施例3-18	J-1	K-18	A	A
实施例3-19	J-1	K-19	A	A
实施例3-20	J-1	K-20	A	A
实施例3-21	J-1	K-21	A	A
实施例3-22	J-1	K-22	A	A
实施例3-23	J-1	K-23	A	A
实施例3-24	J-1	K-24	A	A
实施例3-25	J-1	K-25	A	A
实施例3-26	J-1	K-26	A	A
实施例3-27	J-1	K-27	A	A
实施例3-28	J-1	K-28	A	A
实施例3-29	J-1	K-29	A	A
实施例3-30	J-19	K-26	A	A
实施例3-31	J-19	K-29	A	A
实施例3-32	J-20	K-26	A	A
实施例3-33	J-20	K-29	A	A
实施例3-34	J-21	K-26	A	A
实施例3-35	J-21	K-29	A	A
实施例3-36	J29	K-26	A	A
实施例3-37	J29	K-29	A	A
实施例3-38	J-2	K-4	A	A
实施例3-39	J-3	K-4	A	A
实施例3-40	J-4	K-4	A	A
实施例3-41	J-5	K-4	A	A
实施例3-42	J-6	K-4	A	A
实施例3-43	J-7	K-4	A	A
实施例3-44	J-8	K-4	A	A
实施例3-45	J-9	K-4	A	A
实施例3-46	J-10	K-4	A	A
实施例3-47	J-11	K-4	A	A
实施例3-48	J-12	K-4	A	A
实施例3-49	J-13	K-4	A	A
实施例3-50	J-14	K-4	A	A
实施例3-51	J-15	K-4	A	A

实施例3-52	J-16	K-4	A	A
实施例3-53	J-17	K-4	A	A

[0313] [表4-2]

[0314]

	组合物(J)	清洗液(K)	金属清洗性	排液稳定性
实施例3-54	J-18	K-4	A	A
实施例3-55	J-19	K-4	A	A
实施例3-56	J-20	K-4	A	A
实施例3-57	J-21	K-4	A	A
实施例3-58	J-22	K-4	A	A
实施例3-59	J-23	K-4	A	A
实施例3-60	J-24	K-4	A	A
实施例3-61	J-25	K-4	A	A
实施例3-62	J-26	K-4	A	A
实施例3-63	J-27	K-4	A	A
实施例3-64	J-28	K-4	A	A
实施例3-65	J-29	K-4	A	A
实施例3-66	J-7	K-7	A	A
实施例3-67	J-8	K-7	A	A
实施例3-68	J-9	K-7	A	A
实施例3-69	J-10	K-7	A	A
实施例3-70	J-11	K-7	A	A
实施例3-71	J-12	K-7	A	A
实施例3-72	J-13	K-7	A	A
实施例3-73	J-14	K-7	A	A
实施例3-74	J-15	K-7	A	A
实施例3-75	J-16	K-7	A	A
实施例3-76	J-17	K-7	A	A
实施例3-77	J-18	K-7	A	A
实施例3-78	J-23	K-7	A	A
实施例3-79	J-24	K-7	A	A
实施例3-80	J-25	K-7	A	A
实施例3-81	J-26	K-7	A	A
实施例3-82	J-7	K-8	A	A
实施例3-83	J-8	K-8	A	A
实施例3-84	J-9	K-8	A	A
实施例3-85	J-10	K-8	A	A
实施例3-86	J-11	K-8	A	A
实施例3-87	J-12	K-8	A	A
实施例3-88	J-13	K-8	A	A

实施例3-89	J-14	K-8	A	A
实施例3-90	J-15	K-8	A	A
实施例3-91	J-16	K-8	A	A
实施例3-92	J-17	K-8	A	A
实施例3-93	J-18	K-8	A	A
实施例3-94	J-23	K-8	A	A
实施例3-95	J-24	K-8	A	A
实施例3-96	J-25	K-8	A	A
实施例3-97	J-26	K-8	A	A
比较例1-1	J-1	k-1	-	A

[0315] 根据表4-1及表4-2的结果而得知,实施例与比较例相比较,金属清洗性及排液稳定性均优异。

[0316] 产业上的可利用性

[0317] 本发明的半导体基板的制造方法中,由于使用清洗性及排液稳定性优异的清洗液对基板的周缘部进行清洗,因此可有效率地制造高品质的半导体基板。根据本发明的抗蚀剂底层膜的形成方法,由于使用清洗性及排液稳定性优异的清洗液,因此可有效率地形成所期望的抗蚀剂底层膜。本发明的清洗液的清洗性及排液稳定性中的任一者均优异。因此,这些可适宜地用于今后预计进一步进行微细化的半导体元件的制造等。