



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2023-0165224  
(43) 공개일자 2023년12월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01)  
G03F 7/16 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)  
G03F 7/36 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
G03F 7/0042 (2013.01)  
G03F 7/0043 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-7032385  
(22) 출원일자(국제) 2022년03월14일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2023년09월21일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/011291  
(87) 국제공개번호 WO 2022/209816  
국제공개일자 2022년10월06일

(30) 우선권주장  
JP-P-2021-062922 2021년04월01일 일본(JP)  
JP-P-2021-195879 2021년12월02일 일본(JP)

(71) 출원인  
제이에스알 가부시끼가이샤  
일본 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오

(72) 발명자  
마루야마, 겐  
일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오 제이에스알 가부시끼가이샤 내 아베, 다카요시  
일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오 제이에스알 가부시끼가이샤 내 사카이, 가즈노리  
일본 1058640 도오교오도 미나또구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2코오 제이에스알 가부시끼가이샤 내

(74) 대리인  
장수길, 오현식, 이석재

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **반도체 기판의 제조 방법 및 레지스트 하층막 형성용 조성물**

**(57) 요약**

패턴 직사각형성이 우수한 반도체 기판의 제조 방법 및 레지스트 하층막 형성용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 기판에 직접 또는 간접으로 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도공하는 공정과, 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물 도공 공정에 의해 형성된 레지스트 하층막에 금속 함유 레지스트막을 형성하는 공정과, 상기 금속 함유 레지스트막을 노광하는 공정과, 상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 일부를 휘발시켜서 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 구비하는, 반도체 기판의 제조 방법.

(52) CPC특허분류

*G03F 7/11* (2013.01)

*G03F 7/167* (2013.01)

*G03F 7/2004* (2013.01)

*G03F 7/36* (2013.01)

*H01L 21/0274* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

기판에 직접 또는 간접으로 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도공하는 공정과,  
 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물 도공 공정에 의해 형성된 레지스트 하층막에 금속 함유 레지스트막을 형성하는 공정과,  
 상기 금속 함유 레지스트막을 노광하는 공정과,  
 상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 일부를 휘발시켜서 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 구비하는, 반도체 기판의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 금속 화합물을 퇴적시킴으로써 상기 금속 함유 레지스트막을 형성하는, 반도체 기판의 제조 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 퇴적이, CVD 또는 ALD에 의한, 반도체 기판의 제조 방법.

#### 청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 금속 화합물이, 하기 식 (1)로 표시되는, 반도체 기판의 제조 방법.



(식 (1) 중, M은 Sn 또는 Hf이다. X는, 각각 독립적으로, 할로겐 원자 또는 알킬기이다.)

#### 청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 화합물이,  $Sn(CH_3)_4$ ,  $Sn(Br)_4$  및  $HfCl_4$ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 반도체 기판의 제조 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 금속 함유 레지스트막에 포함되는 금속 원자가, Sn 및 Hf로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인, 반도체 기판의 제조 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 노광이, 극단 자외선에 의한 노광인, 반도체 기판의 제조 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 미노광부를 휘발시켜서 레지스트 패턴을 형성하는, 반도체 기판의 제조 방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 가열에 의해 상기 금속 함유 레지스트막의 일부를 휘발시켜서 레지스트 패턴을 형성하는, 반도체 기판의 제조 방법.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물이,

산 발생 성분, 산기 함유 성분, 광 염기 발생제 및 염기 함유 성분으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종과,

용매

를 함유하는, 반도체 기판의 제조 방법.

**청구항 11**

기판에 직접 또는 간접으로 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도공하는 공정과,

상기 레지스트 하층막 형성용 조성물 도공 공정에 의해 형성된 레지스트 하층막에 금속 함유 레지스트막을 형성하는 공정과,

상기 금속 함유 레지스트막을 노광하는 공정과,

상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 일부를 휘발시켜서 레지스트 패턴을 형성하는 공정

을 구비하는 반도체 기판의 제조 방법에 사용되는, 레지스트 하층막 형성용 조성물로서,

산 발생 성분, 산기 함유 성분, 광 염기 발생제 및 염기 함유 성분으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종과,

용매를 함유하는, 레지스트 하층막 형성용 조성물.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 반도체 기판의 제조 방법 및 레지스트 하층막 형성용 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 리소그래피에 의한 미세 가공에 사용되는 일반적인 패턴 형성 방법에서는, 레지스트막 형성용 감방사선성 조성물에 의해 형성한 레지스트막을, 원자외선(예를 들어 ArF 엑시머 레이저광, KrF 엑시머 레이저광 등), 극단 자외선(EUV) 등의 전자파나, 전자선 등의 하전 입자선 등으로 노광하여 노광부에서 산을 발생시킨다. 그리고, 이 산을 촉매로 하는 화학 반응에 의해 노광부 및 미노광부에서 현상액에 대한 용해 속도에 차를 발생시켜서, 기판 상에 패턴을 형성한다. 형성된 패턴은, 기판 가공에 있어서의 마스크 등으로서 사용할 수 있다. 이러한 패턴 형성 방법에는, 가공 기술의 미세화에 수반하여 레지스트 성능을 향상시킬 것이 요구되고 있다. 이 요구에 대하여 레지스트막 형성용 감방사선성 조성물에 사용되는 유기 중합체, 산 발생제, 기타의 성분의 종류, 분자 구조 등이 검토되고, 또한 그의 조합에 대해서도 상세하게 검토되어 있다(일본 특허 공개 제2000-298347호 공보 참조). 또한, 유기 중합체 대신에 금속 함유 화합물을 사용하는 것도 검토되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2000-298347호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0004] 상술한 금속 함유 화합물을 사용하여 형성되는 레지스트 패턴에는, 레지스트 패턴의 쓰러짐이나, 레지스트막 저부에서의 패턴의 트레일링이 발생하는 경우가 있다.

[0005] 본 발명의 목적은, 레지스트 패턴의 쓰러짐이나, 레지스트막 저부에서의 패턴의 트레일링을 억제하여, 패턴 직사각형성이 우수한 레지스트 패턴을 형성 가능한 반도체 기판의 제조 방법 및 레지스트 하층막 형성용 조성물을 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0006] 본 발명은 일 실시 형태에 있어서,
- [0007] 기판에 직접 또는 간접으로 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도공하는 공정과,
- [0008] 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물 도공 공정에 의해 형성된 레지스트 하층막에 금속 함유 레지스트막을 형성하는 공정과,
- [0009] 상기 금속 함유 레지스트막을 노광하는 공정과,
- [0010] 상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 일부를 휘발시켜서 레지스트 패턴을 형성하는 공정을
- [0011] 구비하는, 반도체 기판의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0012] 본 발명은 다른 실시 형태에 있어서,
- [0013] 기판에 직접 또는 간접으로 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도공하는 공정과,
- [0014] 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물 도공 공정에 의해 형성된 레지스트 하층막에 금속 함유 레지스트막을 형성하는 공정과,
- [0015] 상기 금속 함유 레지스트막을 노광하는 공정과,
- [0016] 상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 일부를 휘발시켜서 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 구비하는 반도체 기판의 제조 방법에 사용되는, 레지스트 하층막 형성용 조성물로서,
- [0017] 산 발생 성분, 산기 함유 성분, 광 염기 발생제 및 염기 함유 성분으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종과,
- [0018] 용매
- [0019] 를 함유하는, 레지스트 하층막 형성용 조성물에 관한 것이다.

**발명의 효과**

- [0020] 당해 반도체 기판의 제조 방법에 의하면, 레지스트 패턴 직사각형성이 우수한 레지스트 하층막을 형성 가능한 레지스트 하층막 형성용 조성물을 사용하기 때문에, 양호한 패턴 형상을 갖는 반도체 기판을 효율적으로 제조할 수 있다. 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물에 의하면, 레지스트 패턴 직사각형성이 우수한 레지스트 하층막을 형성 가능하기 때문에, 양호한 패턴 형상을 갖는 반도체 기판을 효율적으로 제조할 수 있다. 따라서, 당해 반도체 기판의 제조 방법 및 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 향후 더욱 미세화가 진행할 것으로 예상되는 반도체 디바이스의 제조 등에 적합하게 사용할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0021] 이하, 본 발명의 각 실시 형태에 관계되는 반도체 기판의 제조 방법 및 레지스트 하층막 형성용 조성물에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0022] 《반도체 기판의 제조 방법》
- [0023] 당해 반도체 기판의 제조 방법은, 기판에 직접 또는 간접으로 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도공하는 공정(이하, 「레지스트 하층막 형성용 조성물 도공 공정」이라고도 한다.)과, 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물 도공 공정에 의해 형성된 레지스트 하층막에 금속 함유 레지스트막을 형성하는 공정(이하, 「금속 함유 레지스트막 형성 공정」이라고도 한다.)과, 상기 금속 함유 레지스트막을 노광하는 공정(이하, 「노광 공정」이라고도 한다.)과, 상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 일부를 휘발시켜서 레지스트 패턴을 형성하는 공정(이하, 「레지스트 패턴 형성 공정」이라고도 한다.)을 구비한다.
- [0024] 이하, 당해 반도체 기판의 제조 방법의 각 공정에 대하여 설명한다.
- [0025] [레지스트 하층막 형성용 조성물 도공 공정]
- [0026] 본 공정에서는, 기판에 직접 또는 간접으로 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도공한다. 레지스트 하층막 형성용 조성물의 도공 방법으로는 특별히 한정되지 않고 예를 들어 회전 도공, 유연 도공, 롤 도공 등의 적절한

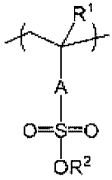
방법으로 실시할 수 있다. 이에 의해 도공막이 형성되고, 레지스트 하층막 형성용 조성물 중의 용매의 휘발 등이 일어나는 것에 의해 레지스트 하층막이 형성된다. 또한, 레지스트 하층막 형성용 조성물에 대해서는 후술한다.

- [0027] 이어서, 상기 도공에 의해 형성된 도공막을 가열한다. 도공막의 가열에 의해 레지스트 하층막의 형성이 촉진된다. 보다 상세하게는, 도공막의 가열에 의해 레지스트 하층막 형성용 조성물 중의 용매의 휘발 등이 촉진된다.
- [0028] 상기 도공막의 가열은, 대기 분위기 하에서 행해도 되고, 질소 분위기 하에서 행해도 된다. 가열 온도의 하한으로서는 100℃가 바람직하고, 150℃가 보다 바람직하고, 200℃가 더욱 바람직하다. 상기 가열 온도의 상한으로서는 400℃가 바람직하고, 350℃가 보다 바람직하고, 280℃가 더욱 바람직하다. 가열에 있어서의 시간의 하한으로서는 15초가 바람직하고, 30초가 보다 바람직하다. 상기 시간의 상한으로서는 1,200초가 바람직하고, 600초가 보다 바람직하다.
- [0029] 형성되는 레지스트 하층막의 평균 두께의 하한으로서는 0.5nm가 바람직하고, 1nm가 보다 바람직하고, 2nm가 더욱 바람직하다. 상기 평균 두께의 상한으로서는 50nm가 바람직하고, 20nm가 보다 바람직하고, 10nm가 더욱 바람직하고, 7nm가 특히 바람직하다. 또한, 평균 두께의 측정 방법은 실시예의 기재에 의한다.
- [0030] [금속 함유 레지스트막 형성 공정]
- [0031] 본 공정에서는, 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물 도공 공정에 의해 형성된 레지스트 하층막에 금속 함유 레지스트막을 형성한다.
- [0032] 금속 함유 레지스트막은, 상기 레지스트 하층막에 금속 화합물을 퇴적시킴으로써 형성할 수 있다.
- [0033] 상기 레지스트 하층막에의 금속 화합물의 퇴적은, 화학 증착(CVD) 또는 원자층 증착(ALD)에 의한 증착에 의해 실행되어도 된다. 증착은, 플라즈마 강화(PE) CVD 또는 플라즈마 강화(PE) ALD에 의해 실행되어도 된다.
- [0034] 금속 함유 레지스트막에 포함되는 금속 원자는, Sn 및 Hf로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [0035] 금속 화합물로서는, 하기 식 (1)로 표시되는 금속 화합물을 들 수 있다.
- [0036]  $M(X)_4$  (1)
- [0037] (식 (1) 중, M은 Sn 또는 Hf이다. X는, 각각 독립적으로, 할로젠 원자 또는 알킬기이다.)
- [0038] 금속 화합물로서는, 예를 들어,  $Sn(CH_3)_4$ ,  $Sn(Br)_4$ ,  $HfCl_4$  등을 들 수 있다. 금속 화합물은, 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0039] 예를 들어, 상기 레지스트 하층막에의  $Sn(CH_3)_4$ 의 퇴적에 적합한 공정 조건으로서는, 약 -54℃ 내지 30℃의 사이의 퇴적 온도(예를 들어, 약 20℃)와, 20Torr 이하의 리액터 압력(예를 들어, 20℃에서 약 1Torr로 유지된 압력)을 들 수 있다.  $Sn(CH_3)_4$ 의 유속을 약 100sccm 내지 1000sccm의 사이에 유지함으로써, 퇴적 속도를 제어할 수 있다.
- [0040] 예를 들어, 상기 레지스트 하층막에의  $HfCl_4$ 의 퇴적에 적합한 공정 조건으로서는, 약 0℃ 내지 300℃의 사이의 퇴적 온도(예를 들어, 약 100℃)와, 10Torr 이하의 리액터 압력(예를 들어, 100℃에서 0.1 내지 1Torr의 사이에 유지된 압력)을 들 수 있다.  $HfCl_4$ 의 유속을 약 10sccm 내지 100sccm의 사이에 유지함으로써, 퇴적 속도를 제어할 수 있다.
- [0041]  $Sn(Br)_4$ 의 막은, 반응 물질  $X_2$ (예를 들어, X가 Cl, I, 또는 H의 경우)와의 하기 식의 반응에 의해,  $SnX_4$ 의 막으로 할 수 있다.
- [0042]  $SnBr_4 + X_2 \rightarrow SnX_4 + 2Br_2$
- [0043]  $HfCl_4$ 의 막은, 반응 물질  $X_2$ (예를 들어, X가 Br, I, 또는 H의 경우)와의 하기 식의 반응에 의해,  $HfX_4$ 의 막으로 할 수 있다.
- [0044]  $HfCl_4 + X_2 \rightarrow HfX_4 + 2Cl_2$

- [0045] 형성되는 금속 함유 레지스트막의 평균 두께의 하한으로서는 0.1nm가 바람직하고, 0.5nm가 보다 바람직하고, 1nm가 더욱 바람직하다. 상기 평균 두께의 상한으로서는 50nm가 바람직하고, 20nm가 보다 바람직하고, 10nm가 더욱 바람직하고, 5nm가 특히 바람직하다. 또한, 평균 두께의 측정 방법은 실시예의 기재에 의한다.
- [0046] [노광 공정]
- [0047] 본 공정에서는, 상기 금속 함유 레지스트막 형성 공정에 의해 형성된 금속 함유 레지스트막을 노광한다.
- [0048] 노광에 사용되는 방사선으로서는, 사용하는 금속 함유 레지스트막의 종류 등에 따라서 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 가시광선, 자외선, 원자외선, X선,  $\gamma$ 선 등의 전자파, 전자선, 분자선, 이온빔 등의 입자선 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 원자외선이 바람직하고, KrF 엑시머 레이저광(파장 248nm), ArF 엑시머 레이저광(파장 193nm), F<sub>2</sub> 엑시머 레이저광(파장 157nm), Kr<sub>2</sub> 엑시머 레이저광(파장 147nm), ArKr 엑시머 레이저광(파장 134nm) 또는 극단 자외선(파장 13.5nm 등, 「EUV」라고도 한다.)이 보다 바람직하고, EUV가 더욱 바람직하다. 또한, 노광 조건은 사용하는 금속 함유 레지스트막의 종류 등에 따라서 적절히 결정할 수 있다.
- [0049] 예를 들어, EUV는, 금속 함유 레지스트막의 노광 부분의 금속 화합물(상기 SnX<sub>4</sub>나 HfX<sub>4</sub>를 포함한다.)을 분해한다. 예를 들어, 금속 화합물이 Sn(Br)<sub>4</sub>인 경우, 금속 화합물의 분해 반응은 이하와 같이 진행된다.
- [0050]  $\text{SnBr}_4 \rightarrow \text{Sn} + 2\text{Br}_2$
- [0051] EUV는, SnBr<sub>4</sub>를 Sn 및 브롬 가스(Br<sub>2</sub>)로 직접 분해한다.
- [0052] 금속 화합물이 Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>인 경우, EUV에 의한 금속 화합물의 분해 반응은 하기 식과 같이 진행된다.
- [0053]  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4 \rightarrow \text{Sn} + 2\text{C}_2\text{H}_6$
- [0054] 금속 화합물이 HfCl<sub>4</sub>인 경우, EUV에 의한 금속 화합물의 분해 반응은 하기 식과 같이 진행된다.
- [0055]  $\text{HfCl}_4 \rightarrow \text{Hf} + 2\text{Cl}_2$
- [0056] [레지스트 패턴 형성 공정]
- [0057] 본 공정에서는, 상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 일부를 휘발시켜서 레지스트 패턴을 형성한다.
- [0058] 상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 미노광부를 휘발시켜서 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 미노광부의 휘발은, 감압, 가열, 또는 이들의 조합에 의해 행할 수 있다.
- [0059] 예를 들어, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>의 퇴적에 의해 형성된 금속 함유 레지스트막인 경우, 노광부는 Sn이 되기 때문에, 미노광부의 Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>를 휘발시킴으로써, 금속 함유 레지스트막을 현상하여, 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0060] [에칭 공정]
- [0061] 본 공정에서는, 상기 레지스트 패턴을 마스크로 한 에칭을 행한다. 에칭의 횟수로서는 1회여도 되고, 복수회, 즉 에칭에 의해 얻어지는 패턴을 마스크로 하여 순차 에칭을 행해도 된다. 에칭의 방법으로서, 건식 에칭, 습식 에칭 등을 들 수 있다. 상기 에칭에 의해, 소정의 패턴을 갖는 반도체 기판이 얻어진다.
- [0062] 건식 에칭으로서는, 예를 들어 공지된 건식 에칭 장치를 사용하여 행할 수 있다. 건식 에칭에 사용하는 에칭 가스로서는, 마스크 패턴, 에칭되는 막의 원소 조성 등에 따라 적절히 선택할 수 있고, 예를 들어 CHF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, SF<sub>6</sub> 등의 불소계 가스, Cl<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub> 등의 염소계 가스, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O 등의 산소계 가스, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, HF, HI, HBr, HCl, NO, NH<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub> 등의 환원성 가스, He, N<sub>2</sub>, Ar 등의 불활성 가스 등을 들 수 있다. 이들 가스는 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0063] 《레지스트 하층막 형성용 조성물》
- [0064] 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물은, 기판에 직접 또는 간접으로 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도공하는 공정과, 상기 레지스트 하층막 형성용 조성물 도공 공정에 의해 형성된 레지스트 하층막에 금속 함유 레지스트막을 형성하는 공정과, 상기 금속 함유 레지스트막을 노광하는 공정과, 상기 노광된 금속 함유 레지스트막의 일부를 휘발시켜서 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 구비하는, 반도체 기판의 제조 방법에 사용된다. 각 공정의

상세는, 상기 반도체 기판의 제조 방법의 공정을 적합하게 채용할 수 있다. 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물은, [A] 산 발생 성분, [B] 산기 함유 성분, [C1] 광 염기 발생제 및 [C2] 염기 함유 성분으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종과, [E] 용매를 함유한다.

- [0065] ([A] 산 발생 성분)
- [0066] [A] 산 발생 성분으로서는, 열 산 발생제(이하, [A1] 열 산 발생제라고도 한다.), 열 산 발생 중합체(이하, [A2] 열 산 발생 중합체라고도 한다.), 광 산 발생제(이하, [A3] 광 산 발생제라고도 한다.)를 들 수 있다. [A] 산 발생 성분은, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0067] [[A1] 열 산 발생제]
- [0068] [A1] 열 산 발생제는, 술포기, 카르복시기, 포스포노기, 인산기, 황산기, 술폰아미드기, 술폰닐이미드기,  $-CR^{F1}R^{F2}OH(R^{F1}$ 은, 불소 원자 또는 불소화알킬기이다.  $R^{F2}$ 는, 수소 원자, 불소 원자 또는 불소화알킬기이다.) 또는 이들의 조합인 산기(이하, 「산기 (a)」라고도 한다)를 갖는 성분을 열의 작용에 의해 발생시키는 저분자 화합물의 성분이다.
- [0069] [A1] 열 산 발생제로부터 발생하는 성분으로서는, 술폰산이 바람직하고, 탄소수 1 내지 10의 불소화알킬술폰산 및 치환 구조를 갖는 술폰산이 보다 바람직하고, 퍼플루오로알킬술폰산 및 10-감포술폰산이 더욱 바람직하고, 트리플루오로메탄술폰산, 노나플루오로부탄술폰산 및 10-감포술폰산이 특히 바람직하다.
- [0070] [A1] 열 산 발생제로서는, 예를 들어 요오도늄염 화합물 등의 오늄염 화합물, 유기 술폰산알킬에스테르, 2,4,4,6-테트라브로모시클로헥사디에는, 벤조인토실레이트, 2-니트로벤질토실레이트 등을 들 수 있다.
- [0071] 요오도늄염 화합물로서는, 예를 들어 트리플루오로메탄술포네이트, 노나플루오로-n-부탄술포네이트, 10-감포술포네이트, 퍼렌술포네이트, n-도데실벤젠술포네이트, 나프탈렌술포네이트 등의 음이온과, 디페닐요오도늄, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄 등의 요오도늄 양이온의 염 화합물 등을 들 수 있다.
- [0072] [A1] 열 산 발생제로서는, 오늄염 화합물이 바람직하고, 요오도늄염 화합물이 보다 바람직하고, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄트리플루오로메탄술포네이트, 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄노나플루오로-n-부탄술포네이트 및 비스(4-t-부틸페닐)요오도늄10-감포술포네이트가 더욱 바람직하다.
- [0073] 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물이 [A1] 열 산 발생제를 함유하는 경우, 하층막 형성용 조성물에 있어서의 용매 이외의 성분 중, [A1] 열 산 발생제의 함유 비율의 하한으로서는 0.1질량%가 바람직하고, 1질량%가 보다 바람직하고, 2질량%가 더욱 바람직하다. 또한, 상기 함유 비율의 상한으로서는 20질량%가 바람직하고, 15질량%가 보다 바람직하고, 12질량%가 더욱 바람직하고, 10질량%가 특히 바람직하다.
- [0074] [[A2] 열 산 발생 중합체]
- [0075] [A2] 열 산 발생 중합체는, 열의 작용에 의해 산기 (a)를 갖는 성분을 발생시키는 유기 중합체이다. [A2] 열 산 발생 중합체로부터 발생하는 성분은, 산기 (a)를 갖는 저분자 화합물이어도, 산기 (a)를 갖는 유기 중합체여도 되지만, 산기 (a)를 갖는 유기 중합체가 바람직하다.
- [0076] [A2] 열 산 발생 중합체의 Mw의 하한으로서는 1,600이 바람직하고, 2,000이 보다 바람직하고, 2,500이 더욱 바람직하다. 상기 Mw의 상한으로서는 50,000이 바람직하고, 30,000이 보다 바람직하고, 15,000이 더욱 바람직하다.
- [0077] [A2] 열 산 발생 중합체로서는, 예를 들어 1개 또는 복수의 [A1] 열 산 발생제가 삽입된 구조 단위를 갖는 중합체 등을 들 수 있고, 알콕시술포닐기를 갖는 구조 단위가 바람직하다. 알콕시술포닐기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 알콕시술포닐기 등을 들 수 있고, 에톡시술포닐기가 바람직하다. 알콕시술포닐기를 포함하는 구조 단위로서는, 알콕시술포닐기로 치환된 방향환을 포함하는 스티렌계 구조 단위가 바람직하고, 하기 식으로 표시되는 구조 단위가 보다 바람직하다. 또한, [A2] 열 산 발생 중합체는, [A1] 열 산 발생제가 삽입된 구조 단위 이외의 다른 구조 단위를 갖고 있어도 된다.



[0078]

[0079] 상기 식 중, R<sup>1</sup>은, 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이다. A는, 단결합, 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 탄소수 4 내지 20의 시클로알킬렌기, 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기, 또는 이들의 조합을 포함하는 2가의 탄화수소기이다. R<sup>2</sup>는, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

[0080] [A2] 열 산 발생 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 있어서의 [A1] 열 산 발생체가 삽입된 구조 단위의 함유 비율의 하한으로서는 1몰%가 바람직하고, 5몰%가 보다 바람직하다. 상기 구조 단위의 함유 비율의 상한으로서는 80몰%가 바람직하고, 60몰%가 보다 바람직하다.

[0081] [A2] 열 산 발생 중합체는, [A1] 열 산 발생체가 삽입된 구조 단위 이외의 다른 구조 단위를 갖고 있어도 된다. 상기 구조 단위로서는, 특별히 한정되지 않고 예를 들어 후술하는 [D1] 유기 중합체에 있어서의 각 수지를 구성하는 구조 단위와 마찬가지로의 것 등을 들 수 있다.

[0082] [A2] 열 산 발생 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 있어서의 상기 기타의 구조 단위의 함유 비율의 하한으로서는 5몰%가 바람직하고, 10몰%가 보다 바람직하다. 상기 구조 단위의 함유 비율의 상한으로서는 80몰%가 바람직하고, 50몰%가 보다 바람직하다.

[0083] 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물이 [A2] 열 산 발생 중합체를 함유하는 경우, 하층막 형성용 조성물에 있어서의 용매 이외의 성분 중, [A2] 열 산 발생 중합체의 함유 비율의 하한으로서는 80질량%가 바람직하고, 90질량%가 보다 바람직하고, 95질량%가 더욱 바람직하다. 또한, 상기 함유 비율의 상한으로서는 100질량%여도 된다.

[0084] ([A3] 광 산 발생제)

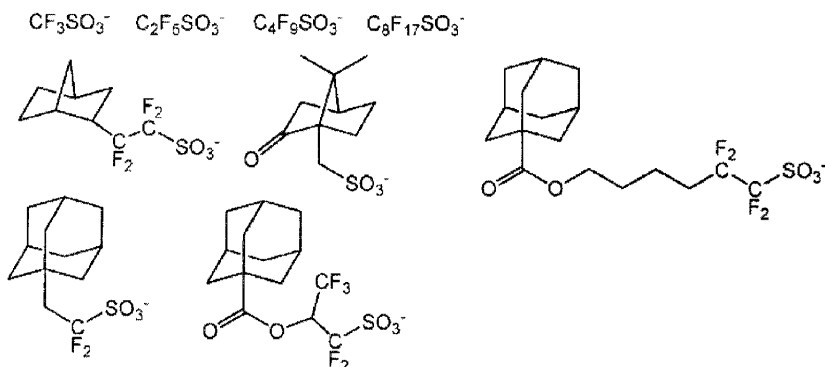
[0085] [A3] 광 산 발생제는, 방사선의 작용에 의해 산을 발생시키는 성분이다. [A3] 광 산 발생제는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0086] [A3] 광 산 발생제로부터 발생하는 산으로서, 술폰산이 바람직하고, 탄소수 1 내지 10의 불소화알킬술폰산 및 지환 구조를 갖는 술폰산이 보다 바람직하고, 퍼플루오로알킬술폰산 및 10-캄포술폰산이 더욱 바람직하고, 트리플루오로메탄술폰산, 노나플루오로부탄술폰산 및 10-캄포술폰산이 특히 바람직하다.

[0087] [A3] 광 산 발생제로서는, 예를 들어 오염염 화합물, N-술폰닐옥시이미드 화합물, 할로겐 함유 화합물, 디아조 케톤 화합물 등을 들 수 있다.

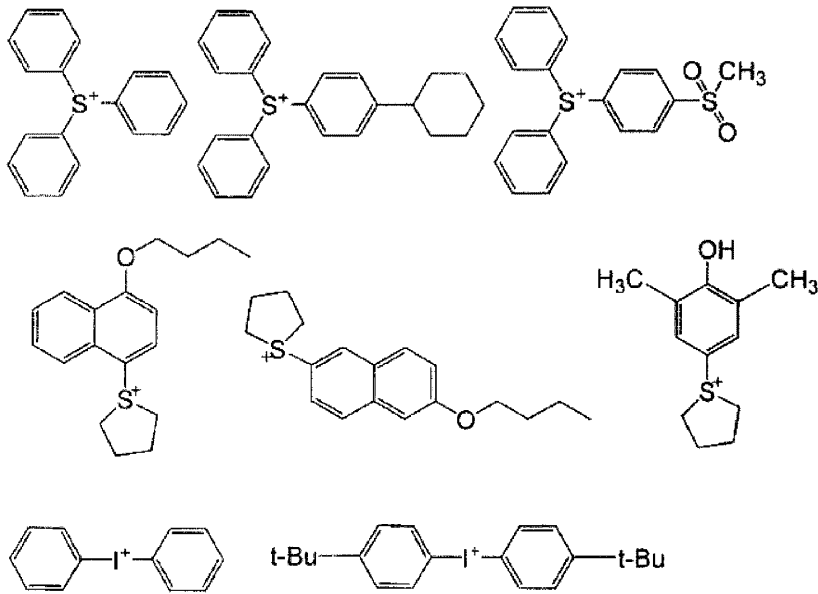
[0088] 오염염 화합물로서는, 예를 들어 술포늄염, 테트라히드로티오페늄염, 요오도늄염, 포스포늄염, 디아조늄염, 피리디늄염 등을 들 수 있다.

[0089] 상기 오염염 화합물의 음이온으로서, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 음이온 등을 들 수 있다.



[0090]

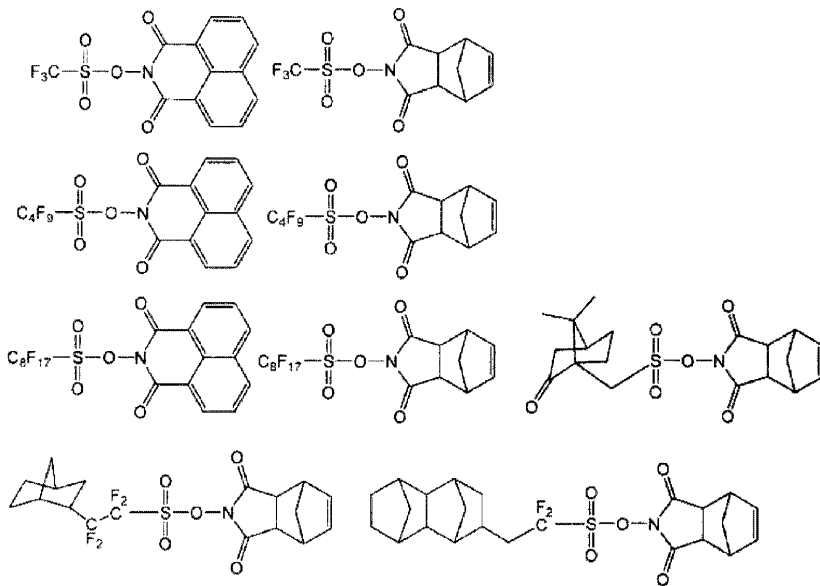
[0091] 상기 오늄염 화합물의 양이온으로서, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 양이온 등을 들 수 있다.



[0092]

[0093] 오늄염 화합물로서는, 상기 음이온과 상기 양이온을 적절히 조합한 것 등을 사용할 수 있다.

[0094] N-술포닐옥시미드 화합물로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.



[0095]

[0096] [A3] 광 산 발생제로서는, 오늄염 화합물이 바람직하고, 술포늄염이 보다 바람직하고, 트리페닐술포늄트리플루오로메탄술포네이트, 트리페닐술포늄노나플루오로부탄술포네이트 및 트리페닐술포늄캅타술포네이트가 더욱 바람직하다.

[0097] 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물이 [A3] 광 산 발생제를 함유하는 경우, 하층막 형성용 조성물에 있어서의 용매 이외의 성분 중, [A3] 광 산 발생제의 함유 비율의 하한으로서 0.1질량%가 바람직하고, 1질량%가 보다 바람직하고, 2질량%가 더욱 바람직하다. 또한, 상기 함유 비율의 상한으로서 20질량%가 바람직하고, 15질량%가 보다 바람직하고, 12질량%가 더욱 바람직하고, 10질량%가 특히 바람직하다.

[0098] ([B] 산기 함유 성분)

[0099] [B] 산기 함유 성분은, [A] 산 발생 성분 이외의 성분이며 산기 (a)를 갖는 성분이다. [B] 산기 함유 성분은,

저분자 화합물(이하, [B1] 산기 함유 화합물이라고도 한다.)이어도 되고, 유기 중합체(이하, [B2] 산기 함유 중합체라고도 한다.)여도 된다. [B] 산기 함유 성분은, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0100] [[B1] 산기 함유 화합물]

[0101] [B1] 산기 함유 화합물은, 산기 (a)를 갖는 저분자 화합물이다. [B1] 산기 함유 화합물의 구체예로서는, 예를 들어 상술한 [A1] 열 산 발생제로부터 발생하는 산기 (a)를 갖는 성분과 마찬가지로의 것 등을 들 수 있다.

[0102] 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물이 [B1] 산기 함유 화합물을 함유하는 경우, 하층막 형성용 조성물에 있어서의 용매 이외의 성분 중, [B1] 산기 함유 화합물의 함유 비율의 하한으로서는 0.1질량%가 바람직하고, 1질량%가 보다 바람직하고, 2질량%가 더욱 바람직하다. 또한, 산기 함유 비율의 상한으로서는 20질량%가 바람직하고, 15질량%가 보다 바람직하고, 10질량%가 더욱 바람직하고, 8질량%가 특히 바람직하다.

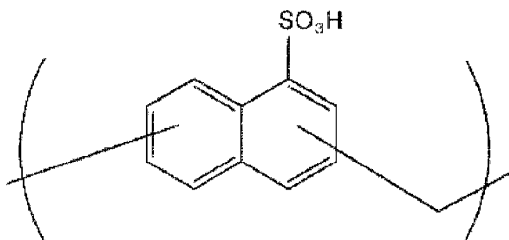
[0103] [[B2] 산기 함유 중합체]

[0104] [B2] 산기 함유 중합체는, 산기 (a)를 갖는 유기 중합체이다. [B2] 산기 함유 중합체로서는, 예를 들어 산기 (a)를 포함하는 구조 단위를 갖는 이온 교환 수지 등을 들 수 있다.

[0105] [B2] 산기 함유 중합체의 Mw의 하한으로서는 1,600이 바람직하고, 2,000이 보다 바람직하고, 2,500이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 Mw의 상한으로서는 50,000이 바람직하고, 30,000이 보다 바람직하고, 15,000이 더욱 바람직하다.

[0106] 이온 교환 수지로서는, 예를 들어 스티렌계 중합체, (메트)아크릴계 중합체, 폴리에스테르계 중합체, 셀룰로오스, 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 유기 중합체에 산기 (a)를 도입한 중합체 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 노볼락계 수지를 술폰화한 중합체, 레졸계 수지를 술폰화한 중합체, 디비닐벤젠으로 가교한 스티렌계 중합체를 술폰화한 중합체, 디비닐벤젠으로 가교한 (메트)아크릴계 중합체를 카르복실화한 중합체 등을 들 수 있다. 이온 교환 수지에 있어서 술폰화되는 노볼락계 수지 및 레졸계 수지로서는, 예를 들어 후술하는 [D1] 유기 중합체에 있어서의 노볼락계 수지 및 레졸계 수지와 마찬가지로의 것 등을 들 수 있다.

[0107] 산기 (a)를 포함하는 구조 단위로서는, 노볼락계 수지의 구조 단위에 술폰기를 도입한 것이 바람직하다. 이러한 구조 단위로서는, 하기 식으로 표시되는 구조 단위를 들 수 있다.



[0108]

[0109] [B2] 산기 함유 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 있어서의 산기 (a)를 포함하는 구조 단위의 함유 비율의 하한으로서는 5몰%가 바람직하고, 10몰%가 보다 바람직하다. 한편, 상기 구조 단위의 함유 비율의 상한으로서는 80몰%가 바람직하고, 50몰%가 보다 바람직하다.

[0110] [B2] 산기 함유 중합체를 구성하는 전체 구조 단위에 있어서의 산기 (a)를 포함하지 않는 구조 단위의 함유 비율의 하한으로서는 5몰%가 바람직하고, 10몰%가 보다 바람직하다. 한편, 상기 구조 단위의 함유 비율의 상한으로서는 80몰%가 바람직하고, 50몰%가 보다 바람직하다.

[0111] 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물이 [B2] 산기 함유 중합체를 함유하는 경우, 하층막 형성용 조성물에 있어서의 용매 이외의 성분 중, [B2] 산기 함유 중합체의 함유 비율의 하한으로서는 80질량%가 바람직하고, 90질량%가 보다 바람직하고, 95질량%가 더욱 바람직하다. 또한, 산기 함유 비율의 상한으로서는 100질량%여도 된다.

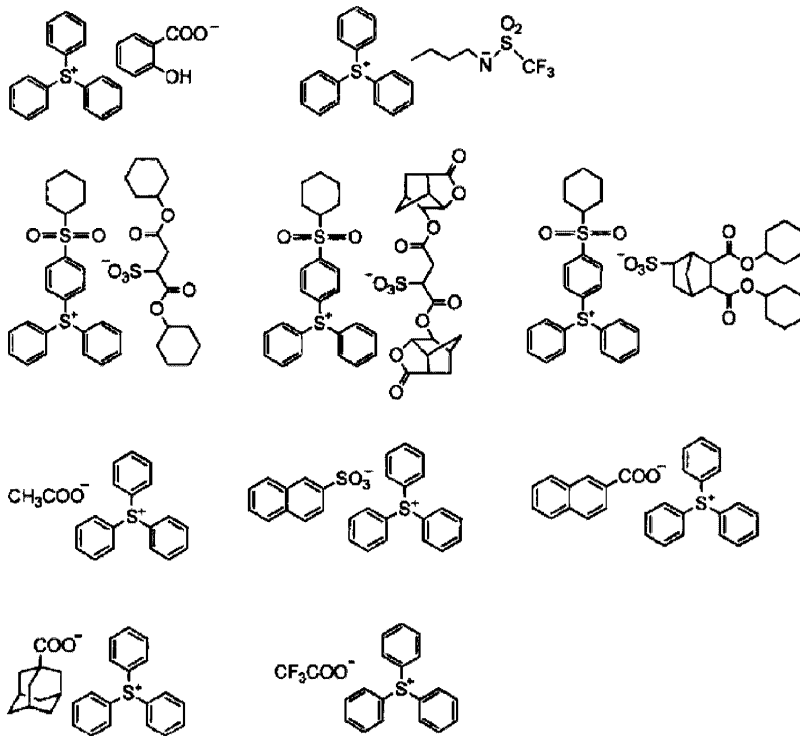
[0112] ([C1] 광 염기 발생제)

[0113] [C1] 광 염기 발생제는, 방사선의 작용에 의해 염기를 발생하는 성분이다. [C] 광 염기 발생제로부터 발생하는 염기로서는, 예를 들어 제1급 아민, 제2급 아민, 제3급 아민 등의 아민류 등을 들 수 있다. [C1] 광 염기 발생

제는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

- [0114] [C1] 광 염기 발생제로서는, 예를 들어 코발트 등의 전이 금속 착체, 오르토니트로벤질카르바메이트류,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸-3,5-디메톡시벤질카르바메이트류, 아실옥시이미노류, 아세토페논계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0115] 코발트의 전이 금속 착체로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2017-009673호의 단락 [0198]에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.
- [0116] 오르토니트로벤질카르바메이트류로서는, 예를 들어 [[(2-니트로벤질)옥시]카르보닐]메틸아민, [[(2-니트로벤질)옥시]카르보닐]프로필아민, [[(2-니트로벤질)옥시]카르보닐]헥실아민, [[(2-니트로벤질)옥시]카르보닐]시클로헥실아민, [[(2-니트로벤질)옥시]카르보닐]아닐린, [[(2-니트로벤질)옥시]카르보닐]피페리딘, 비스[[2-니트로벤질)옥시]카르보닐]헥사메틸렌디아민, 비스[[2-니트로벤질)옥시]카르보닐]페닐렌디아민, 비스[[2-니트로벤질)옥시]카르보닐]톨루엔디아민, 비스[[2-니트로벤질)옥시]카르보닐]디아미노디페닐메탄, 비스[[2-니트로벤질)옥시]카르보닐]피페라진, [[(2,6-디니트로벤질)옥시]카르보닐]메틸아민, [[(2,6-디니트로벤질)옥시]카르보닐]프로필아민, [[(2,6-디니트로벤질)옥시]카르보닐]헥실아민, [[(2,6-디니트로벤질)옥시]카르보닐]시클로헥실아민, [[(2,6-디니트로벤질)옥시]카르보닐]아닐린, [[(2,6-디니트로벤질)옥시]카르보닐]피페리딘, 비스[[2,6-디니트로벤질)옥시]카르보닐]헥사메틸렌디아민, 비스[[2,6-디니트로벤질)옥시]카르보닐]페닐렌디아민, 비스[[2,6-디니트로벤질)옥시]카르보닐]톨루엔디아민, 비스[[2,6-디니트로벤질)옥시]카르보닐]디아미노디페닐메탄, 비스[[2,6-디니트로벤질)옥시]카르보닐]피페라진 등을 들 수 있다.
- [0117]  $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸-3,5-디메톡시벤질카르바메이트류로서는, 예를 들어 [[( $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸-3,5-디메톡시벤질)옥시]카르보닐]메틸아민, [[( $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸-3,5-디메톡시벤질)옥시]카르보닐]프로필아민, [[( $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸-3,5-디메톡시벤질)옥시]카르보닐]헥실아민, [[( $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸-3,5-디메톡시벤질)옥시]카르보닐]시클로헥실아민, [[( $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸-3,5-디메톡시벤질)옥시]카르보닐]아닐린, [[( $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸-3,5-디메톡시벤질)옥시]카르보닐]피페리딘, 비스[[ $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸-3,5-디메톡시벤질)옥시]카르보닐]헥사메틸렌디아민, 비스[[ $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸-3,5-디메톡시벤질)옥시]카르보닐]페닐렌디아민, 비스[[ $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸-3,5-디메톡시벤질)옥시]카르보닐]톨루엔디아민, 비스[[ $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸-3,5-디메톡시벤질)옥시]카르보닐]디아미노디페닐메탄, 비스[[ $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸-3,5-디메톡시벤질)옥시]카르보닐]피페라진 등을 들 수 있다.
- [0118] 아실옥시이미노류로서는, 예를 들어 프로피오닐아세토페논옥심, 프로피오닐벤조페논옥심, 프로피오닐아세톤옥심, 부티릴아세토페논옥심, 부티릴벤조페논옥심, 부티릴아세톤옥심, 아디포일아세토페논옥심, 아디포일벤조페논옥심, 아디포일아세톤옥심, 아크로일아세토페논옥심, 아크로일벤조페논옥심, 아크로일아세톤옥심 등을 들 수 있다.
- [0119] 아세토페논계 화합물로서는, 예를 들어 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-모르폴린-4-일-페닐)-부탄-1-온, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온 등의  $\alpha$ -아미노케톤 구조를 갖는 아세토페논계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0120] [C1] 광 염기 발생제로서는, 상술한 화합물에 이외에도, 예를 들어 2-니트로벤질시클로헥실카르바메이트, 0-카르바모일히드록시아미드 및 0-카르바모일히드록시아미드 등을 들 수 있다.
- [0121] [C1] 광 염기 발생제로서는, 아세토페논계 화합물 및 2-니트로벤질시클로헥실카르바메이트가 바람직하고,  $\alpha$ -아미노케톤 구조를 갖는 아세토페논계 화합물 및 2-니트로벤질시클로헥실카르바메이트가 보다 바람직하고, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온이 더욱 바람직하다.
- [0122] ([C2] 염기 함유 성분)
- [0123] [C2] 염기 함유 성분으로서, 술포늄염 화합물 등의 열의 작용에 의해 분해되지 않는 오늄염 화합물, 아민류 등을 들 수 있다.

[0124] 술포늄염 화합물로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.



[0125]

[0126] 아민류로서는, 예를 들어, 지방족 아민, 방향족 아민, 복소환식 아민, 4급 암모늄히드록시드, 카르복실산 4급 암모늄염 등을 들 수 있다.

[0127] 상기 지방족 아민으로서는, 예를 들어, 트리메틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리-n-프로필아민, 디-n-펜틸아민, 트리-n-펜틸아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디시클로헥실아민, 디시클로헥실메틸아민 등의 지방족 아민 등을 들 수 있다.

[0128] 상기 방향족 아민으로서는, 예를 들어, 아닐린, 벤질아민, N,N-디메틸아닐린, 디페닐아민 등을 들 수 있다.

[0129] 상기 복소환식 아민으로서는, 예를 들어, 피리딘, 2-메틸피리딘, 4-메틸피리딘, 2-에틸피리딘, 4-에틸피리딘, 2-페닐피리딘, 4-페닐피리딘, N-메틸-4-페닐피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 이미다졸, 벤즈이미다졸, 4-메틸이미다졸, 2-페닐벤즈이미다졸, 2,4,5-트리페닐이미다졸, 니코틴, 니코틴산, 니코틴산아미드, 퀴놀린, 8-옥시퀴놀린, 피라진, 피라졸, 피라다진, 퓨린, 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린, 4-메틸모르폴린, 1,5-디아자비시클로[4,3,0]-5-노넨, 1,8-디아자비시클로[5,3,0]-7운데센 등을 들 수 있다.

[0130] 상기 4급 암모늄히드록시드로서는, 예를 들어, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 테트라-n-부틸암모늄히드록시드, 테트라-n-헥실암모늄히드록시드 등을 들 수 있다.

[0131] 상기 카르복실산 4급 암모늄염으로서는, 예를 들어, 테트라메틸암모늄아세테이트, 테트라메틸암모늄벤조에이트, 테트라-n-부틸암모늄아세테이트, 테트라-n-부틸암모늄벤조에이트 등을 들 수 있다.

[0132] 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물이 [C1] 광 염기 발생제 또는 [C2] 염기 함유 성분을 함유하는 경우, 하층막 형성용 조성물에 있어서의 용매 이외의 성분 중, [C1] 광 염기 발생제 또는 [C2] 염기 함유 성분의 함유 비율의 하한으로서 0.1질량%가 바람직하고, 1질량%가 보다 바람직하고, 2질량%가 더욱 바람직하다. 또한, 상기 함유 비율의 상한으로서 20질량%가 바람직하고, 15질량%가 보다 바람직하고, 10질량%가 더욱 바람직하고, 8질량%가 특히 바람직하다.

[0133] 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물은, [B] 산기 함유 성분 이외의 유기 중합체(이하, 「[D1] 유기 중합체」라고도 한다), [D2] 무기 중합체, [D3] 방향환 함유 화합물, [D4] 첨가제, 등을 더 함유해도 된다.

[0134] ([D1] 유기 중합체)

[0135] [D1] 유기 중합체로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2016-206676호 공보의 단락 [0040] 내지 [0116]에 기재된

것 등을 사용할 수 있는데, 하층막의 에칭 내성을 보다 향상시키는 관점에서, 노볼락계 수지, 레졸계 수지, 방향환 함유 비닐계 수지, 아세나프틸렌계 수지, 인덴계 수지, 폴리아릴렌계 수지, 트리아진계 수지, 칼릭스아렌계 수지, 폴러렌계 수지 및 피렌계 수지가 바람직하고, 노볼락계 수지 및 아세나프틸렌계 수지가 보다 바람직하다.

[0136] 노볼락계 수지, 레졸계 수지, 방향환 함유 비닐계 수지, 아세나프틸렌계 수지, 인덴계 수지, 폴리아릴렌계 수지, 트리아진계 수지, 폴러렌계 수지 또는 피렌계 수지의 Mw의 하한으로서는 500이 바람직하고, 1,000이 보다 바람직하고, 2,000이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 Mw의 상한으로서는 10,000이 바람직하다. 또한, 이들 수지의 Mn에 대한 Mw의 비(Mw/Mn)의 하한으로서는 1.1이 바람직하다. 한편, 상기 Mw/Mn의 상한으로서는 5가 바람직하고, 3이 보다 바람직하고, 2가 더욱 바람직하다. 상기 Mw와, Mw/Mn을 상기 범위로 함으로써, 하층막의 평탄성 및 표면 도포성을 향상할 수 있다.

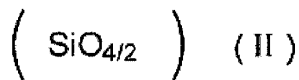
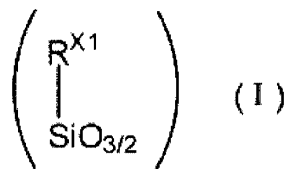
[0137] 칼릭스아렌계 수지의 분자량의 하한으로서는 레지스트 하층막의 평탄성을 향상시키는 관점에서, 500이 바람직하고, 700이 보다 바람직하고, 1,000이 더욱 바람직하다. 상기 분자량의 상한으로서는 5,000이 바람직하고, 3,000이 보다 바람직하고, 1,500이 더욱 바람직하다. 칼릭스아렌계 수지가 분자량 분포를 갖는 경우, 칼릭스아렌계 수지의 분자량이란, GPC에 의한 폴리스티렌 환산의 Mw를 의미한다.

[0138] ([D2] 무기 중합체)

[0139] [D2] 무기 중합체로서는, 예를 들어 [D2-1] 폴리실록산이나, 복수의 금속 원자와, 이 금속 원자 간을 가교하는 산소 원자(이하, 「가교 산소 원자」라고도 한다)와, 상기 금속 원자에 배위하는 다좌 배위자를 포함하는 [D2-2] 착체(복핵 착체), [D2-3] 폴리카르보실란 등을 들 수 있다.

[0140] [[D2-1] 폴리실록산]

[0141] [D2-1] 폴리실록산으로서는, 예를 들어 하기 식 (I)로 표시되는 구조 단위 (I), 및/또는 하기 식 (II)로 표시되는 구조 단위 (II)를 갖는 것 등을 들 수 있다. [D2-1] 폴리실록산에 있어서의 각 구조 단위는, 각각 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.



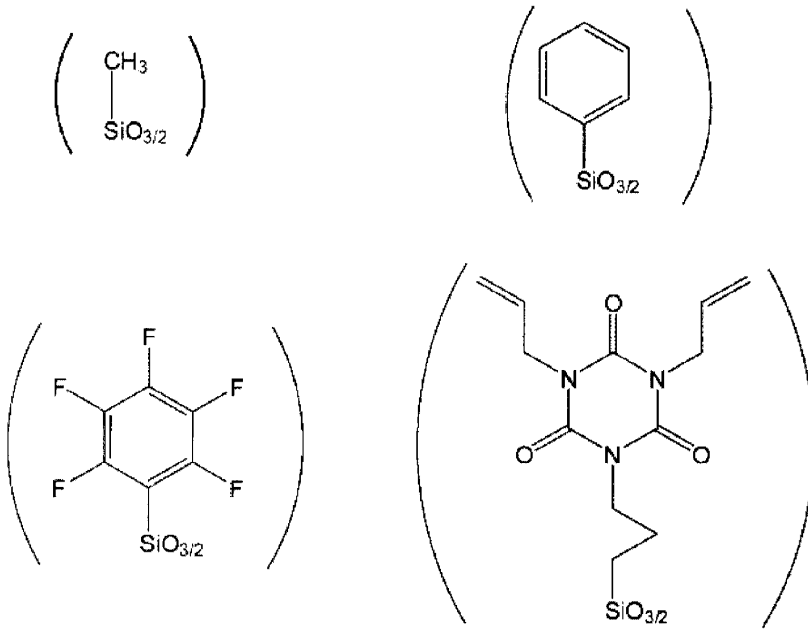
[0142]

[0143] 상기 식 (I) 중, R<sup>X1</sup>은, 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다.

[0144] 여기서 「유기기」란, 적어도 하나의 탄소 원자를 갖는 기를 말한다.

[0145] R<sup>X1</sup>로 표시되는 1가의 유기기로서는, 1가의 탄화수소기, 1가의 불소화탄화수소기, 또는 1가의 탄화수소기의 탄소-탄소 사이에 2가의 헤테로 원자 함유기를 갖는 1가의 기(α)가 바람직하고, 1가의 쇄상 탄화수소기, 1가의 방향족 탄화수소기, 1가의 불소화 방향족 탄화수소기, 또는 복소환을 포함하는 기가 보다 바람직하고, 알킬기, 아릴기, 플루오로아릴기 또는 질소 함유 복소환을 포함하는 기가 보다 바람직하다. 상기 질소 함유 복소환으로서는, 예를 들어 아조시클로알칸환, 이소시아누르환 등을 들 수 있다.

[0146] 구조 단위 (I)로서는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 구조 단위 등을 들 수 있다.



[0147]

[0148] [D2-1] 폴리실록산에 있어서의 구조 단위 (I)의 함유 비율의 하한으로서는 1몰%가 바람직하고, 5몰%가 보다 바람직하다. 한편, 구조 단위 (I)의 함유 비율의 상한으로서는 60몰%가 바람직하고, 40몰%가 보다 바람직하다.

[0149] [D2-1] 폴리실록산에 있어서의 구조 단위 (II)의 함유 비율의 하한으로서는 40몰%가 바람직하고, 60몰%가 보다 바람직하다. 한편, 구조 단위 (II)의 함유 비율의 상한으로서는 99몰%가 바람직하고, 95몰%가 보다 바람직하다.

[0150] [D2-1] 폴리실록산의 Mw의 하한으로서는 500이 바람직하고, 800이 보다 바람직하고, 1,200이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 Mw의 상한으로서는 100,000이 바람직하고, 30,000이 보다 바람직하고, 10,000이 더욱 바람직하고, 5,000이 특히 바람직하다.

[0151] [[D2-2] 착체]

[0152] [D2-2] 착체에 있어서의 금속 원자로서는, 티타늄, 탄탈, 지르코늄 및 텅스텐(이하, 이들을 「특정 금속 원자」라고도 한다)이 바람직하고, 티타늄 및 지르코늄이 보다 바람직하다. 이들 금속 원자는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0153] [D2-2] 착체는, 가교 산소 원자를 포함함으로써, 안정적인 복핵 착체가 될 수 있다. 가교 산소 원자는, 1개의 금속 원자에 대하여 복수개 결합하고 있으면 되지만, 일부의 금속 원자에 대해서는 1개의 금속 원자에 대하여 1개만 결합하고 있어도 된다. [C2-2] 착체는, 1개의 금속 원자에 2개의 가교 산소 원자가 결합하고 있는 구조를 주로 포함하고 있는 것이 바람직하다. 여기서, 상기 구조를 「주로 포함한다」란, [D2-2] 착체를 구성하는 전체 금속 원자의 50몰% 이상, 바람직하게는 70몰% 이상, 더욱 바람직하게는 90몰% 이상, 특히 바람직하게는 95몰% 이상의 금속 원자에 대해서, 각각 2개의 가교 산소 원자가 결합하고 있는 것을 말한다.

[0154] [D2-2] 착체는, 가교 산소 원자 이외에, 예를 들어 피옥사이드 배위자(-O-O-) 등의 다른 가교 배위자를 갖고 있어도 된다.

[0155] [D2-2] 착체에 있어서의 다좌 배위자는, [C2-2] 착체의 용해성을 향상시키고, 이에 의해 하층막의 제거성을 향상시킨다. 다좌 배위자로서는, 히드록시산에스테르, β-디케톤, β-케토에스테르, α 위치의 탄소 원자가 치환되어 있어도 되는 말론산디에스테르(이하, 「말론산디에스테르류」라고도 한다) 및 π 결합을 갖는 탄화수소, 또는 이들 화합물에서 유래되는 배위자가 바람직하다. 이들 화합물은, 통상적으로, 1개의 전자를 얻어서 이루어지는 음이온으로서 다좌 배위자를 형성하거나, 프로톤이 탈리한 음이온으로서 다좌 배위자를 형성하거나, 또는 그대로의 구조로 다좌 배위자를 형성한다.

[0156] [D2-2] 착체에 있어서의 금속 원자에 대한 다좌 배위자의 몰비(다좌 배위자/금속 원자)의 하한으로서는 1이 바

람직하고, 1.5가 보다 바람직하고, 1.8이 더욱 바람직하다. 한편, 상기 비의 상한으로서는 3이 바람직하고, 2.5가 보다 바람직하고, 2.2가 더욱 바람직하다.

[0157] [D2-2] 착체는, 상술한 가교 배위자 및 다좌 배위자 이외에도, 기타의 배위자를 포함하고 있어도 된다.

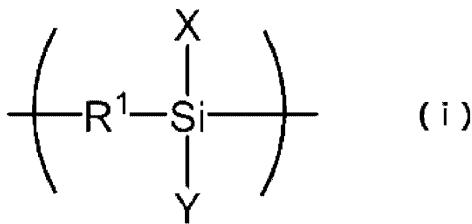
[0158] [[D2-3] 폴리카르보실란]

[0159] [D2-3] 폴리카르보실란은, 주쇄 중에 Si-C 결합을 갖는 중합체이다.

[0160] [D2-3] 폴리카르보실란은, 예를 들어 하기 식 (i)로 표시되는 제1 구조 단위(이하, 「구조 단위 (i)」이라고도 한다)를 갖는다. 또한, [D2-3] 폴리카르보실란은, 후술하는 식 (ii)로 표시되는 제2 구조 단위(이하, 「구조 단위 (ii)」라고도 한다) 및 식 (iii)으로 표시되는 제3 구조 단위(이하, 「구조 단위 (iii)」이라고도 한다)를 갖고 있어도 된다. [D2-3] 폴리카르보실란은, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0161] (구조 단위 (i))

[0162] 구조 단위 (i)은 하기 식 (i)로 표시된다.



[0163]

[0164] 상기 식 (i) 중, R<sup>1</sup>은, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 2가의 탄화수소기이다. X 및 Y는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 히드록시기, 할로젠 원자 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기이다.

[0165] 상기 식 (i)의 R<sup>1</sup>로서는, 예를 들어 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 2가의 쇄상 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 2가의 지환식 탄화수소기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 2가의 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서, 쇄상 탄화수소기에는, 직쇄상 탄화수소기 및 분지쇄상 탄화수소기의 양쪽이 포함된다.

[0166] 상기 비치환된 탄소수 1 내지 20의 2가의 쇄상 탄화수소기로서는, 예를 들어 메탄디일기, 에탄디일기 등의 쇄상 포화 탄화수소기, 에텐디일기, 프로펜 디일기 등의 쇄상 불포화 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0167] 상기 비치환된 탄소수 3 내지 20의 2가의 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들어 시클로부탄디일기 등의 단환의 지환식 포화 탄화수소기, 시클로부텐디일기 등의 단환의 지환식 불포화 탄화수소기, 비시클로[2.2.1]헵탄디일기 등의 다환의 지환식 포화 탄화수소기, 비시클로[2.2.1]헵텐디일기 등의 다환의 지환식 불포화 탄화수소기 등을 들 수 있다.

[0168] 상기 비치환된 탄소수 6 내지 20의 2가의 방향족 탄화수소기로서는, 예를 들어 페닐렌기, 비페닐렌기, 페닐렌에틸렌기, 나프틸렌기 등을 들 수 있다.

[0169] 상기 R<sup>1</sup>로 표시되는 치환된 탄소수 1 내지 20의 2가의 탄화수소기에 있어서의 치환기로서는, 예를 들어 할로젠 원자, 히드록시기, 시아노기, 니트로기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기 등을 들 수 있다.

[0170] R<sup>1</sup>로서는, 비치환된 쇄상 포화 탄화수소기가 바람직하고, 메탄디일기 또는 에탄디일기가 보다 바람직하다.

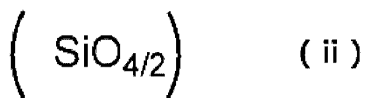
[0171] 상기 식 (i)의 X 또는 Y로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기, 이 탄화수소기의 탄소-탄소 사이에 2가의 헤테로 원자 함유기를 갖는 1가의 기, 상기 탄화수소기 또는 상기 2가의 헤테로 원자 함유기를 포함하는 기가 갖는 수소 원자의 일부 또는 전부를 1가의 헤테로 원자 함유기로 치환한 1가의 기 등을 들 수 있다.

[0172] 상기 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기로서는, 예를 들어 탄소수 1 내지 20의 1가의 쇄상 탄화수소기, 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기, 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기 등을 들 수 있다.

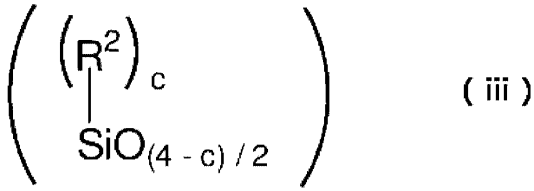
[0173] 탄소수 1 내지 20의 1가의 쇄상 탄화수소기로서는, 예를 들어 메틸기, 에틸기 등의 알킬기, 에테닐기 등의 알케

닐기, 에티닐기 등의 알키닐기 등을 들 수 있다.

- [0174] 상기 탄소수 3 내지 20의 1가의 지환식 탄화수소기로서는, 예를 들어 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 1가의 단환 지환식 포화 탄화수소기, 시클로펜텐닐기, 시클로헥세닐기 등의 1가의 단환 지환식 불포화 탄화수소기, 노르보르닐기, 아다만틸기 등의 1가의 다환 지환식 포화 탄화수소기, 노르보르네닐기, 트리스클로데세닐기 등의 1가의 다환 지환식 불포화 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0175] 탄소수 6 내지 20의 1가의 방향족 탄화수소기로서는, 예를 들어 페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 나프틸기, 메틸나프틸기, 안트릴기 등의 아릴기, 벤질기, 나프틸메틸기, 안트릴메틸기 등의 아르알킬기 등을 들 수 있다.
- [0176] 2가 또는 1가의 헤테로 원자 함유기를 구성하는 헤테로 원자로서는, 예를 들어 산소 원자, 질소 원자, 황 원자, 인 원자, 규소 원자, 할로젠 원자 등을 들 수 있다. 할로젠 원자로서는, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다.
- [0177] 2가의 헤테로 원자 함유기로서는, 예를 들어 -O-, -CO-, -S-, -CS-, -NR'-, 이들 중에 2개 이상을 조합한 기 등을 들 수 있다. R'는, 수소 원자 또는 1가의 탄화수소기이다.
- [0178] 1가의 헤테로 원자 함유기로서는, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로젠 원자, 히드록시기, 카복시기, 시아노기, 아미노기, 술파닐기 등을 들 수 있다.
- [0179] X 또는 Y로 표시되는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기로서는, 1가의 탄화수소기가 바람직하고, 1가의 쇠상 탄화수소기 또는 1가의 방향족 탄화수소기가 보다 바람직하고, 알킬기 또는 아릴기가 더욱 바람직하다.
- [0180] X 또는 Y로 표시되는 1가의 유기기 탄소수로서는, 1 내지 10이 바람직하고, 1 내지 6이 보다 바람직하다.
- [0181] X 또는 Y로 표시되는 할로젠 원자로서는, 예를 들어 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. 이 할로젠 원자로서는, 염소 원자 또는 브롬 원자가 바람직하다.
- [0182] [D2-3] 폴리카르보실란이 구조 단위 (i)을 갖는 경우, [D2-3] 폴리카르보실란을 구성하는 전체 구조 단위에 대한 구조 단위 (i)의 함유 비율의 하한으로서는 5몰%가 바람직하고, 30몰%가 보다 바람직하고, 60몰%가 더욱 바람직하고, 80몰%가 특히 바람직하다. 구조 단위 (i)의 함유 비율의 상한은, 100몰%여도 된다. 구조 단위 (i)의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 당해 반도체 기판의 처리 방법에 있어서의 규소 함유막 (I)의 제거액 (I)에 의한 제거성을 보다 향상시킬 수 있다. 또한, [D2-3] 폴리카르보실란의 각 구조 단위의 함유 비율(몰%)은 통상 [D2-3] 폴리카르보실란의 합성에 사용한 각 구조 단위를 부여하는 단량체의 몰 비율과 동등해진다.
- [0183] (구조 단위 (ii))
- [0184] 구조 단위 (ii)는 [D2-3] 폴리카르보실란이 갖고 있어도 되는 임의의 구조 단위이며, 하기 식 (ii)로 표시된다.



- [0185]
- [0186] [D2-3] 폴리카르보실란이 구조 단위 (ii)를 갖는 경우, [D2-3] 폴리카르보실란을 구성하는 전체 구조 단위에 대한 구조 단위 (ii)의 함유 비율의 하한으로서는 0.1몰%가 바람직하고, 1몰%가 보다 바람직하고, 5몰%가 더욱 바람직하다. 한편, 구조 단위 (ii)의 함유 비율의 상한으로서는 50몰%가 바람직하고, 40몰%가 보다 바람직하고, 30몰%가 더욱 바람직하고, 20몰%가 특히 바람직하다.
- [0187] (구조 단위 (iii))
- [0188] 구조 단위 (iii)은 [D2-3] 폴리카르보실란이 갖고 있어도 되는 임의의 구조 단위이며, 하기 식 (iii)으로 표시된다.

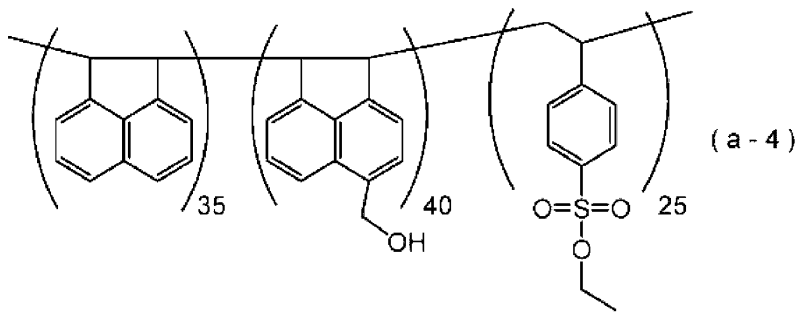
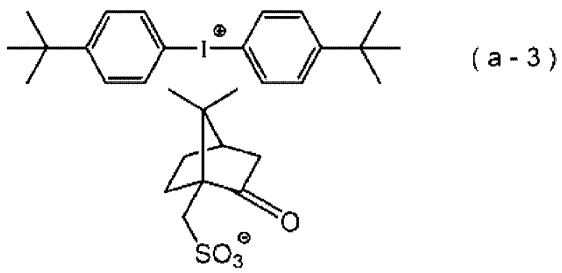
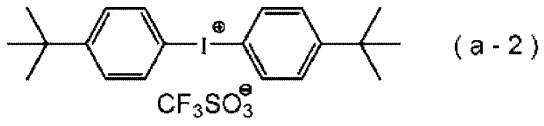
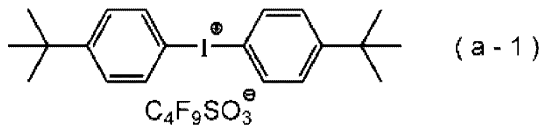


- [0189]
- [0190] 상기 식 (iii) 중, R<sup>2</sup>는, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기이다. c는, 1 또는 2이다. c가 2인 경우, 2개의 R<sup>2</sup>는 서로 동일하거나 또는 다르다.
- [0191] 상기 c로서는, 1이 바람직하다.
- [0192] R<sup>2</sup>로서는, 예를 들어 상기 식 (i)의 X 및 Y에 있어서 예시한 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기와 마찬가지로의 기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 탄소수 1 내지 20의 1가의 탄화수소기의 치환기로서는, 예를 들어 상기 식 (i)의 X 및 Y에 있어서 예시한 1가의 헤테로 원자 함유기와 마찬가지로의 기 등을 들 수 있다.
- [0193] R<sup>2</sup>로서는, 치환 또는 비치환의 1가의 쇄상 탄화수소기, 치환 또는 비치환의 1가의 방향족 탄화수소기가 바람직하고, 알킬기 또는 아릴기가 보다 바람직하고, 메틸기 또는 페닐기가 더욱 바람직하다.
- [0194] [D2-3] 폴리카르보실란이 구조 단위 (iii)을 갖는 경우, [D2-3] 폴리카르보실란을 구성하는 전체 구조 단위에 대한 구조 단위 (iii)의 함유 비율의 하한으로서는 0.1몰%가 바람직하고, 1몰%가 보다 바람직하고, 5몰%가 더욱 바람직하다. 구조 단위 (iii)의 함유 비율의 상한으로서는 50몰%가 바람직하고, 40몰%가 보다 바람직하고, 30몰%가 더욱 바람직하고, 20몰%가 특히 바람직하다.
- [0195] ([D3] 방향환 함유 화합물)
- [0196] [D3] 방향환 함유 화합물은, 방향환을 갖고, 또한 분자량이 600 이상 3,000 이하의 화합물이다(단, [D1] 유기 중합체 및 [D2] 무기 중합체를 제외한다.). [D3] 방향환 함유 화합물이 분자량 분포를 갖는 경우, [D3] 방향환 함유 화합물의 분자량이란, 예를 들어 GPC에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw)을 의미한다. 레지스트 하층막 형성용 조성물이 [D3] 방향환 함유 화합물을 함유함으로써, 방향환을 갖는 [D1] 유기 중합체를 함유하는 경우와 마찬가지로, 하층막의 내열성 및 에칭 내성을 향상시킬 수 있다. [D3] 방향환 함유 화합물의 구체예로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2016-206676호 공보의 단락 [0117] 내지 [0179]에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.
- [0197] ([D4] 첨가제)
- [0198] [D4] 첨가제로서는, [D4-1] 가교제, [D4-2] 가교 촉진제, 계면 활성제 등을 들 수 있다. 레지스트 하층막 형성용 조성물은, [D4-1] 가교제 및/또는 [D4-2] 가교 촉진제를 더 함유하는 것이 바람직하다.
- [0199] [[D4-1] 가교제]
- [0200] [D4-1] 가교제는, 열의 작용 등에 의해 [D1] 유기 중합체끼리 등에 가교 결합을 형성하는 성분이다. 레지스트 하층막 형성용 조성물이 [D4-1] 가교제를 함유함으로써, 하층막의 경도를 향상시킬 수 있다.
- [0201] [D4-1] 가교제로서는, 예를 들어 알콕시알킬화된 아미노기를 갖는 화합물, 히드록시메틸기 치환 페놀 화합물 등을 들 수 있다.
- [0202] 히드록시메틸기 치환 페놀 화합물로서는, 예를 들어 2-히드록시메틸-4,6-디메틸페놀, 1,3,5-트리히드록시메틸벤젠, 3,5-디히드록시메틸-4-메톡시톨루엔[2,6-비스(히드록시메틸)-p-크레졸], 4,4'-(1-(4-(1-(4-히드록시-3,5-비스(메톡시메틸)페닐)-1-메틸에틸)페닐)에틸리덴)비스(2,6-비스(메톡시메틸)페놀), 5,5'-(1-메틸에틸리덴)비스(2-히드록시-1,3-벤젠디메탄올) 등을 들 수 있다.
- [0203] 알콕시알킬화된 아미노기를 갖는 화합물로서는, 예를 들어 (폴리)메틸올화멜라민, (폴리)메틸올화글리콜우릴, (폴리)메틸올화벤조구아나민, (폴리)메틸올화우레아 등의 1분자 내에 복수개의 활성 메틸올기를 갖는 질소 함유 화합물에 대해서, 그 메틸올기에 있어서의 히드록시기의 수소 원자의 적어도 일부를 메틸기, 부틸기 등의 알킬기로 치환한 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 알콕시알킬화된 아미노기를 갖는 화합물은, 복수의 치환 화합물을 혼합한 혼합물이어도 되고, 일부 자기 축합하여 이루어지는 올리고머 성분을 포함하는 것이어도 된다.

- [0204] [D4-1] 가교제로서는, 상술한 화합물 이외에도, 예를 들어 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물, 에폭시 화합물, 히드록시메틸기 치환 페놀 화합물, 알콕시알킬기 함유 페놀 화합물 등을 사용할 수도 있다. 이들 화합물의 구체제로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2016-206676호 공보의 단락 [0203] 내지 [0207]에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.
- [0205] [D4-1] 가교제로서는, 히드록시메틸기 치환 페놀 화합물 및 알콕시알킬화된 아미노기를 갖는 화합물이 바람직하고, 5,5'-(1-메틸에틸리덴)비스(2-히드록시-1,3-벤젠디메탄올) 및 2,4,6-트리스[비스(메톡시메틸)아미노]-1,3,5-트리아진이 보다 바람직하다.
- [0206] 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물이 [D4-1] 가교제를 함유하는 경우, 하층막 형성용 조성물에 있어서의 용매 이외의 성분 중, [D4-1] 가교제의 함유 비율의 하한으로서는 0.1질량%가 바람직하고, 1질량%가 보다 바람직하고, 2질량%가 더욱 바람직하다. 또한, 상기 함유 비율의 상한으로서는 20질량%가 바람직하고, 15질량%가 보다 바람직하고, 10질량%가 더욱 바람직하고, 8질량%가 특히 바람직하다.
- [0207] [[D4-2] 가교 촉진제]
- [0208] [D4-2] 가교 촉진제는, [D4-1] 가교제에 의한 가교 결합의 형성이나, [D2-1] 폴리실록산이나 [D2-2] 착체 등에 잔존하는 가수 분해성기에 의한 가수 분해 촉합 등을 촉진한다. [D4-2] 가교 촉진제로서는, 예를 들어 산 해리성기를 갖는 질소 함유 화합물 등을 사용할 수 있다.
- [0209] 산 해리성기를 갖는 질소 함유 화합물로서는, 예를 들어 N-t-부톡시카르보닐피페리딘, N-t-부톡시카르보닐이미다졸, N-t-부톡시카르보닐벤즈이미다졸, N-t-부톡시카르보닐-2-페닐벤즈이미다졸, N-(t-부톡시카르보닐)디-n-옥틸아민, N-(t-부톡시카르보닐)디에탄올아민, N-(t-부톡시카르보닐)디시클로헥실아민, N-(t-부톡시카르보닐)디페닐아민, N-t-부톡시카르보닐-4-히드록시피페리딘, N-t-아밀옥시카르보닐-4-히드록시피페리딘 등을 들 수 있다.
- [0210] 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물이 [D4-2] 가교 촉진제를 함유하는 경우, 하층막 형성용 조성물에 있어서의 용매 이외의 성분 중, [D4-2] 가교 촉진제의 함유 비율의 하한으로서는 0.1질량%가 바람직하고, 1질량%가 보다 바람직하고, 2질량%가 더욱 바람직하다. 또한, 상기 함유 비율의 상한으로서는 20질량%가 바람직하고, 15질량%가 보다 바람직하고, 10질량%가 더욱 바람직하고, 8질량%가 특히 바람직하다.
- [0211] 계면 활성제는, 형성되는 하층막의 도포면 균일성을 향상시킴과 함께 도포 불균일의 발생을 억제한다. 계면 활성제의 구체제로서는, 예를 들어 일본 특허 공개 제2016-206676호 공보의 단락 [0216]에 기재된 것 등을 사용할 수 있다.
- [0212] ([E] 용매)
- [0213] [E] 용매로서는, 예를 들어 탄화수소계 용매, 에스테르계 용매, 알코올계 용매, 케톤계 용매, 에테르계 용매, 질소 함유계 용매 등을 들 수 있다. [E] 용매는, 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0214] 탄화수소계 용매로서는, 예를 들어 n-헥산, n-헵탄, 시클로헥산 등의 지방족 탄화수소계 용매, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용매 등을 들 수 있다.
- [0215] 에스테르계 용매로서는, 예를 들어 디에틸카르보네이트 등의 카르보네이트계 용매, 아세트산메틸, 아세트산에틸 등의 아세트산모노에스테르계 용매,  $\gamma$ -부티로락톤 등의 락톤계 용매, 아세트산디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 아세트산프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 다가 알코올 부분 에테르카르복실레이트계 용매, 락트산메틸, 락트산에틸 등의 락트산에스테르계 용매 등을 들 수 있다.
- [0216] 알코올계 용매로서는, 예를 들어 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 4-메틸-2-펜탄올 등의 모노알코올계 용매, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜 등의 다가 알코올계 용매 등을 들 수 있다.
- [0217] 케톤계 용매로서는, 예를 들어 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 쇄상 케톤계 용매, 시클로헥사논 등의 환상 케톤계 용매 등을 들 수 있다.
- [0218] 에테르계 용매로서는, 예를 들어 n-부틸에테르 등의 쇄상 에테르계 용매, 테트라히드로푸란 등의 환상 에테르계 용매 등의 다가 알코올에테르계 용매, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 다가 알코올 부분 에테르계 용매 등을 들 수 있다.
- [0219] 질소 함유계 용매로서는, 예를 들어 N,N-디메틸아세트아미드 등의 쇄상 질소 함유계 용매, N-메틸피롤리돈 등의 환상 질소 함유계 용매 등을 들 수 있다.

- [0220] [E] 용매로서는, 알코올계 용매, 에테르계 용매 또는 에스테르계 용매가 바람직하고, 모노알코올계 용매, 다가 알코올 부분 에테르계 용매 또는 다가 알코올 부분 에테르카르복실레이트계 용매가 보다 바람직하고, 4-메틸-2-펜탄올, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 또는 아세트산프로필렌글리콜모노메틸에테르가 더욱 바람직하다.
- [0221] 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물에 있어서의 [E] 용매의 함유 비율의 하한으로서는 50질량%가 바람직하고, 60질량%가 보다 바람직하고, 70질량%가 더욱 바람직하다. 상기 함유 비율의 상한으로서는 99.9질량%가 바람직하고, 99질량%가 보다 바람직하고, 95질량%가 더욱 바람직하다.
- [0222] (레지스트 하층막 형성용 조성물의 조제 방법)
- [0223] 당해 레지스트 하층막 형성용 조성물은, [A] 산 발생 성분, [B] 산기 함유 성분, [C1] 광 염기 발생제 및 [C2] 염기 함유 성분으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종과, [E] 용매와, 필요에 따라 임의 성분을 소정의 비율로 혼합하고, 바람직하게는 얻어진 혼합물을 구멍 직경 0.5 $\mu$ m 이하의 멤브레인 필터 등으로 여과함으로써 조제할 수 있다.
- [0224] 실시예
- [0225] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 각종 물성값의 측정 방법을 이하에 나타낸다.
- [0226] [중량 평균 분자량(Mw)]
- [0227] 중합체의 Mw는, 도소(주)의 GPC 칼럼(「G2000HXL」 2개 및 「G3000HXL」 1개)을 사용하여, 유량: 1.0mL/분, 용출 용매: 테트라히드로푸란, 칼럼 온도: 40℃의 분석 조건에서, 단분산 폴리스티렌을 표준으로 하는 겔 투과 크로마토그래피(검출기: 시차 굴절계)에 의해 측정하였다.
- [0228] [막의 평균 두께]
- [0229] 막의 평균 두께는, 분광 엘립소미터(J.A.WOOLLAM사의 「M2000D」)를 사용하여, 레지스트 하층막 및 금속 함유 레지스트막의 중심을 포함하는 5cm 간격의 임의의 9점의 위치에서 막 두께를 측정하고, 그들 막 두께의 평균값을 산출한 값으로서 구하였다.
- [0230] <레지스트 하층막 형성용 조성물의 조제>
- [0231] 하층막 형성용 조성물의 조제에 사용한 [A] 산 발생 성분, [B] 산기 함유 성분, [C1] 광 염기 발생제, [C2] 염기 함유 성분, [D1] 유기 중합체, [D2] 무기 중합체, [D4] 첨가제 및 [E] 용매를 이하에 나타낸다.
- [0232] ([A] 산 발생 성분)
- [0233] [A1] 열 산 발생제인 화합물 (A-1) 내지 (A-3)과, [A2] 열 산 발생 중합체인 열 산 발생 중합체 (A-4)를 이하에 나타낸다.
- [0234] A-1: 하기 식 (a-1)로 표시되는 화합물
- [0235] A-2: 하기 식 (a-2)로 표시되는 화합물
- [0236] A-3: 하기 식 (a-3)으로 표시되는 화합물

[0237] A-4: 하기 식 (a-4)로 표시되는 수지(Mw: 3,000)

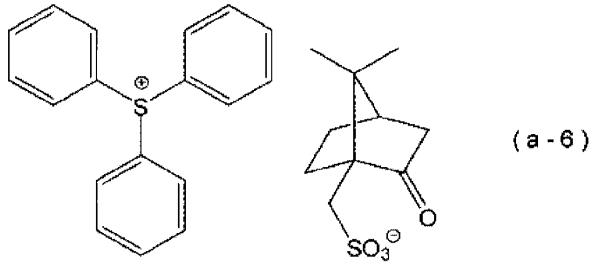
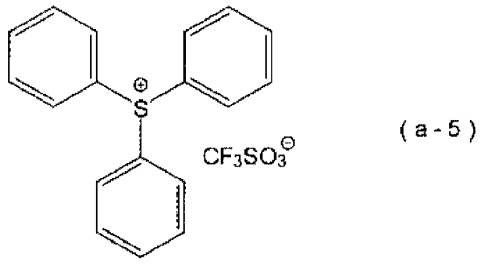


[0238]

[0239] [A3] 광 산 발생제인 화합물 (A-5) 내지 (A-6)을 이하에 나타낸다.

[0240] A-5: 하기 식 (a-5)로 표시되는 화합물

[0241] A-6: 하기 식 (a-6)으로 표시되는 화합물

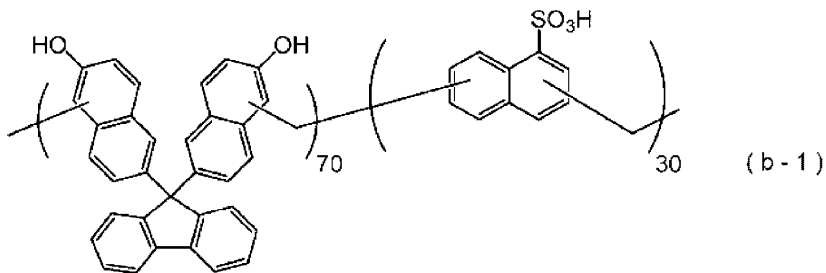


[0242]

[0243] ([B] 산기 함유 성분)

[0244] [B2] 산기 함유 중합체인 수지 (B-1)을 이하에 나타낸다.

[0245] B-1: 하기 식 (b-1)로 표시되는 산기 함유 중합체(Mw: 3,000)



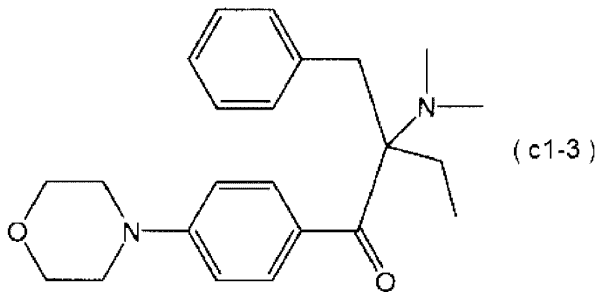
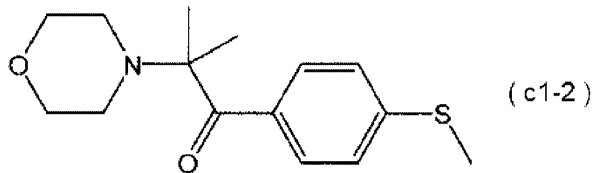
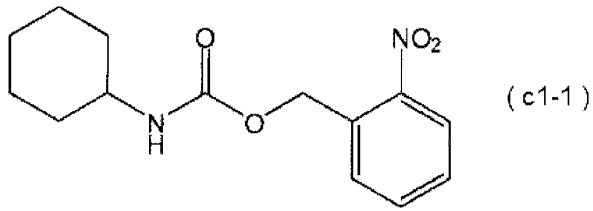
[0246]

[0247] ([C1] 광 염기 발생제)

[0248] C1-1: 하기 식 (c1-1)로 표시되는 화합물

[0249] C1-2: 하기 식 (c1-2)로 표시되는 화합물

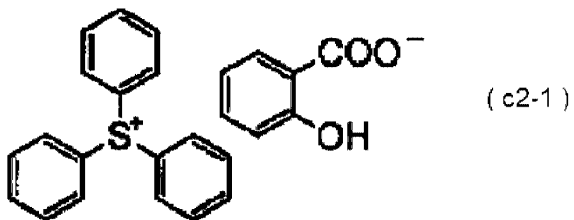
[0250] C1-3: 하기 식 (c1-3)으로 표시되는 화합물



[0251]

[0252] ([C2] 염기 함유 성분)

[0253] C2-1: 하기 식 (c2-1)로 표시되는 화합물



[0254]

[0255] ([D1] 유기 중합체 및 [D2] 무기 중합체)

[0256] [D1] 유기 중합체 (D1-1) 내지 (D1-6)과, [D2] 무기 중합체 (D2-1-1) 내지 (D2-1-4), (D-2-1) 내지 (D2-2-2)를 이하에 나타낸다.

[0257] D1-1: 하기 식 (c-1)로 표시되는 유기 중합체(Mw: 2,000)

[0258] D1-2: 하기 식 (c-2)로 표시되는 유기 중합체(Mw: 1,100)

[0259] D1-3: 하기 식 (c-3)으로 표시되는 유기 중합체(Mw: 2,000)

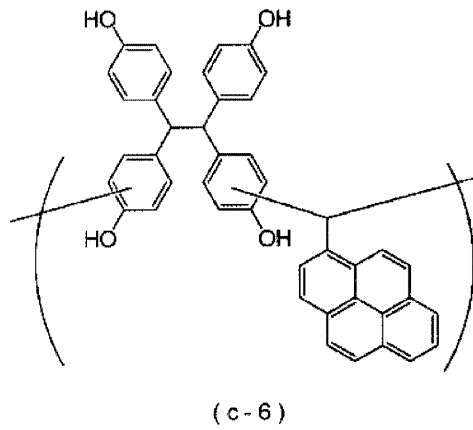
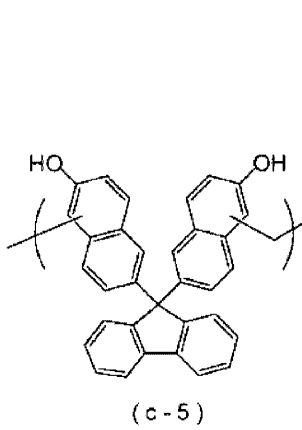
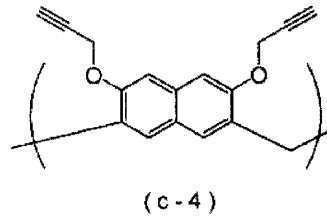
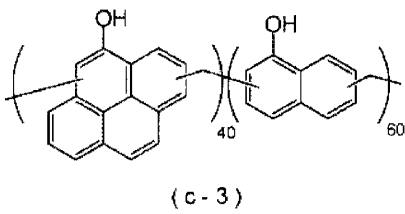
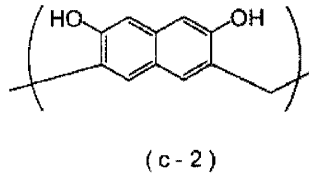
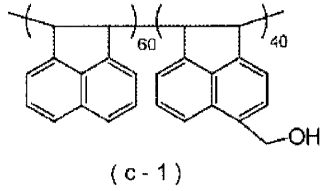
[0260] D1-4: 하기 식 (c-4)로 표시되는 유기 중합체(Mw: 1,800)

[0261] D1-5: 하기 식 (c-5)로 표시되는 유기 중합체(Mw: 2,800)

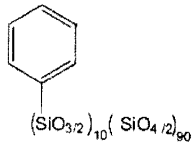
[0262] D1-6: 하기 식 (c-6)으로 표시되는 유기 중합체(Mw: 2,000)

[0263] D2-1-1: 하기 식 (c-7)로 표시되는 무기 중합체(Mw: 1,500)

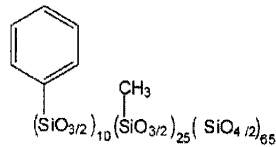
- [0264] D2-1-2: 하기 식 (c-8)로 표시되는 무기 중합체(Mw: 2,000)
- [0265] D2-1-3: 하기 식 (c-9)로 표시되는 무기 중합체(Mw: 2,000)
- [0266] D2-1-4: 하기 식 (c-10)으로 표시되는 무기 중합체(Mw: 3,000)
- [0267] D2-2-1: 하기 식 (c-11)로 표시되는 무기 중합체(Mw: 2,500)
- [0268] D2-2-2: 하기 식 (c-12)로 표시되는 무기 중합체(Mw: 3,000)



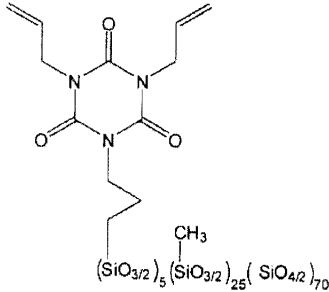
[0269]



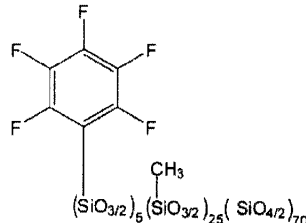
(c-7)



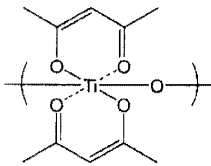
(c-8)



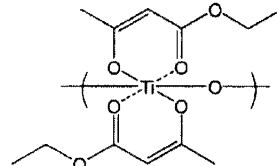
(c-9)



(c-10)



(c-11)



(c-12)

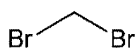
[0270]

[0271]

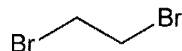
<[D2] 무기 중합체인 [D2-3] 폴리카르보실란의 합성>

[0272]

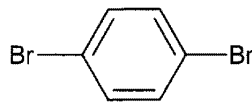
본 실시예에서의 합성에 사용한 단량체를 이하에 나타낸다. 또한, 이하의 합성에 1 내지 10에 있어서는, 특별히 언급하지 않는 한, 질량부는 사용한 단량체의 합계 질량 또는 폴리카르보실란 (g)의 디이소프로필에테르 용액의 질량을 100질량부로 한 경우의 값을 의미한다. 몰%는 사용한 단량체에 있어서의 합계 Si의 몰수를 100몰%로 한 경우의 값을 의미한다.



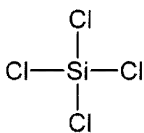
(H-1)



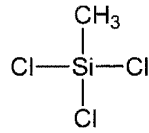
(H-2)



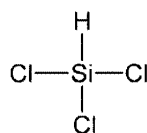
(H-3)



(S-1)



(S-2)



(S-3)

[0273]

[0274]

[[D2-3] 폴리카르보실란의 용액 중의 농도]

[0275]

[D2-3] 폴리카르보실란의 용액 0.5g을 250℃에서 30분간 소성한 후의 잔사 질량을 측정하고, 이 잔사의 질량을 [D2-3] 폴리카르보실란의 용액 질량으로 계산함으로써, [D2-3] 폴리카르보실란의 용액 중의 농도(질량%)를 산출하였다.

[0276]

(폴리카르보실란 (g)의 합성)

[0277] [합성예 1] (폴리카르보실란 (g-1)의 합성)

[0278] 질소 치환한 반응 용기에 있어서, 마그네슘(120몰%) 및 테트라히드로푸란(35질량부)을 첨가하고, 20℃에서 교반하였다. 이어서, 상기 식 (H-1)로 표시되는 화합물, 상기 식 (S-2)로 표시되는 화합물 및 상기 식 (S-3)으로 표시되는 화합물을 몰 비율이 50/15/35(몰%)로 되도록 테트라히드로푸란(355질량부)에 용해하여, 단량체 용액을 조제하였다. 반응 용기 내를 20℃로 하고, 교반하면서 상기 단량체 용액을 1시간에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료를 반응의 개시 시간으로 하고, 중합 반응을 40℃에서 1시간, 그 후 60℃에서 3시간 실시하였다. 반응 종료 후, 테트라히드로푸란(213질량부)을 첨가하고, 중합 용액을 병행하여 10℃ 이하로 냉각하였다. 냉각한 중합 용액에, 트리에틸아민(150몰%)을 첨가한 후, 교반하면서, 적하 깔때기에서 메탄올(150몰%)을 10분에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료를 반응의 개시 시간으로 하고, 반응을 20℃에서 1시간 실시하였다. 중합 용액을 디이소프로필에테르(700질량부) 중에 투입하고, 석출된 염을 여과 분별하였다. 이어서, 증발기를 사용하여, 여액 중의 테트라히드로푸란, 잉여의 트리에틸아민 및 잉여의 메탄올을 제거하였다. 얻어진 잔사를 디이소프로필에테르(180질량부) 중에 투입하고, 석출된 염을 여과 분별하고, 여액에 디이소프로필에테르를 첨가함으로써 폴리카르보실란 (g-1)의 디이소프로필에테르 용액을 얻었다. 폴리카르보실란 (g-1)의 상기 디이소프로필에테르 용액 중의 농도는 10질량%였다. 폴리카르보실란 (g-1)의 Mw는 700이었다.

[0279] [합성예 2 내지 5] (폴리카르보실란 (g-2) 내지 (g-5)의 합성)

[0280] 하기 표 1에 나타내는 종류 및 사용량의 각 단량체를 사용한 것 이외에는, 합성예 1과 마찬가지로 하여, 폴리카르보실란 (g-2) 내지 (g-5)의 디이소프로필에테르 용액을 얻었다. 얻어진 폴리카르보실란 (g)의 용액에 있어서의 폴리카르보실란 (g)의 Mw 및 폴리카르보실란 (g)의 상기 디이소프로필에테르 용액 중의 농도(질량%)를 표 1에 함께 나타낸다. 표 1에 있어서의 「-」은, 해당하는 단량체를 사용하지 않은 것을 나타낸다.

표 1

	폴리카르보실란 (g)	각 단량체 투입량(몰%)						고형분 농도 (질량%)	Mw
		H-1	H-2	H-3	S-1	S-2	S-3		
합성예 1	g-1	50	—	—	—	15	35	10	700
합성예 2	g-2	50	—	—	5	15	30	10	800
합성예 3	g-3	40	—	5	10	15	30	10	700
합성예 4	g-4	—	55	—	5	—	40	10	900
합성예 5	g-5	—	—	50	20	—	30	10	800

[0281]

[0282] [합성예 6] (폴리카르보실란 (D2-3-1)의 합성)

[0283] 반응 용기에 있어서, 폴리카르보실란 (g-1)의 디이소프로필에테르 용액을 메탄올 90질량부에 용해하였다. 상기 반응 용기 내를 30℃로 하고, 교반하면서 3.2질량% 옥살산 수용액 8질량부를 20분간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료를 반응의 개시 시간으로 하고, 반응을 40℃에서 4시간 실시하였다. 반응 종료 후, 반응 용기 내를 30℃ 이하로 냉각하였다. 냉각한 반응 용액에 아세트산프로필렌글리콜모노메틸에테르를 198질량부 첨가한 후, 증발기를 사용하여, 물, 반응에 의해 생성한 알코올류 및 잉여의 아세트산프로필렌글리콜모노메틸에테르를 제거하고, 폴리카르보실란 (D2-3-1)의 아세트산프로필렌글리콜모노메틸에테르 용액을 얻었다. 이 폴리카르보실란 (D2-3-1)의 상기 아세트산프로필렌글리콜모노메틸에테르 용액 중의 농도는, 5질량%였다. 폴리카르보실란 (D2-3-1)의 Mw는 2,500이었다.

[0284] [합성예 7 내지 10] (폴리카르보실란 (D2-3-2) 내지 (D2-3-5)의 합성)

[0285] 폴리카르보실란 (g-2) 내지 (g-5)를 사용한 것 이외에는, 합성예 6과 마찬가지로 하여, 폴리카르보실란 (D2-3-2) 내지 (D2-3-5)의 아세트산프로필렌글리콜모노메틸에테르 용액을 얻었다. 이들 폴리카르보실란 (D2-3-2) 내지 (D2-3-5)의 상기 아세트산프로필렌글리콜모노메틸에테르 용액 중의 농도는, 5질량%였다. 폴리카르보실란 (D2-3-2)의 Mw는 1,800, 폴리카르보실란 (D2-3-3)의 Mw는 2,100, 폴리카르보실란 (D2-3-4)의 Mw는 1,300, 폴리카르보실란 (D2-3-5)의 Mw는 1,800이었다.

- [0286] ([D2-3] 폴리카르보실란)
- [0287] D2-3-1: 상기 합성한 폴리카르보실란 (D2-3-1)(Mw: 2,500)
- [0288] D2-3-2: 상기 합성한 폴리카르보실란 (D2-3-2)(Mw: 1,800)
- [0289] D2-3-3: 상기 합성한 폴리카르보실란 (D2-3-3)(Mw: 2,100)
- [0290] D2-3-4: 상기 합성한 폴리카르보실란 (D2-3-4)(Mw: 1,300)
- [0291] D2-3-5: 상기 합성한 폴리카르보실란 (D2-3-5)(Mw: 1,800)

[0292] ([D4] 첨가제)

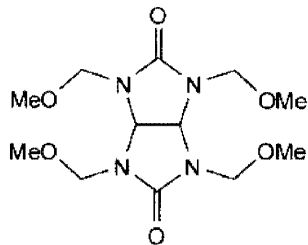
[0293] [D4-1] 가교제인 화합물 (D-1) 내지 (D-3)과, [D4-2] 가교 촉진제인 화합물 (D-4)를 이하에 나타낸다.

[0294] D-1: 하기 식 (d-1)로 표시되는 화합

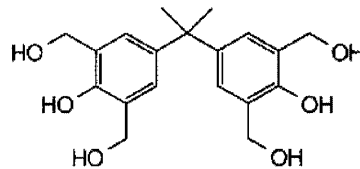
[0295] D-2: 하기 식 (d-2)로 표시되는 화합물

[0296] D-3: 하기 식 (d-3)으로 표시되는 화합물

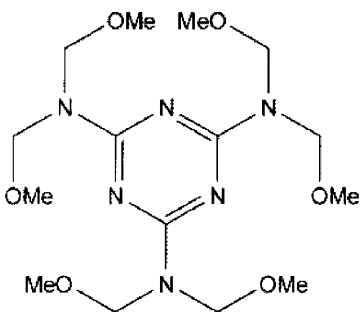
[0297] D-4: 하기 식 (d-4)로 표시되는 화합물



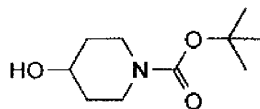
(d-1)



(d-2)



(d-3)



(d-4)

[0298] ([E] 용매)

[0300] [E] 용매인 용매 (E-1) 내지 (E-2)를 이하에 나타낸다.

[0301] E-1: 아세트산프로필렌글리콜모노메틸에테르

[0302] E-2: 프로필렌글리콜모노에틸에테르

[0303] [실시예 1]

[0304] 열 산 발생제(A-1) 0.3질량부와, 유기 중합체 (D1-2) 2.7질량부를 용매 (E-1) 97.0질량부에 용해하였다. 이 용액을 구멍 직경 0.45 $\mu$ m의 멤브레인 필터로 여과하여, 레지스트 하층막 형성용 조성물 (J-1)을 조제하였다.

[0305] [실시예 2 내지 43]

[0306] 표 2에 나타내는 종류 및 함유량의 각 성분을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 조작하여, 레지스트 하층막 형성용 조성물 (J-2) 내지 (J-43)을 조제하였다. 또한, 표 2 중의 「-」은 해당하는 성분을 사용하지

않은 것을 나타낸다.

표 2

	레지스트 하층막 형성용 조성물	[A] 산 발생 성분		[B] 산기 함유 성분		[C1] 광 염기 발생제 및 [C2] 염기 함유 성분		[D1] 유기 중합체 및 [D2] 무기 중합체		[D4] 첨가제		[E] 용매	
		종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)	종류	함유량 (질량부)
실시예 1	J-1	A-1	0.3	-	-	-	-	D1-2	2.7	-	-	E-1	97.0
실시예 2	J-2	A-2	0.3	-	-	-	-	D1-2	2.7	-	-	E-1	97.0
실시예 3	J-3	A-3	0.3	-	-	-	-	D1-2	2.7	-	-	E-1	97.0
실시예 4	J-4	A-4	2.7	-	-	-	-	-	-	-	-	E-1	97.0
실시예 5	J-5	A-5	0.3	-	-	-	-	D1-2	2.7	-	-	E-1	97.0
실시예 6	J-6	A-6	0.3	-	-	-	-	D1-2	2.7	-	-	E-1	97.0
실시예 7	J-7	-	-	B-1	2.7	-	-	-	-	-	-	E-1	97.0
실시예 8	J-8	A-1	0.3	-	-	-	-	D1-1	2.7	-	-	E-1	97.0
실시예 9	J-9	A-1	0.3	-	-	-	-	D1-3	2.7	-	-	E-1	97.0
실시예 10	J-10	A-1	0.3	-	-	-	-	D1-4	2.7	-	-	E-1	97.0
실시예 11	J-11	A-1	0.3	-	-	-	-	D1-5	2.7	-	-	E-1	97.0
실시예 12	J-12	A-1	0.3	-	-	-	-	D1-6	2.7	-	-	E-1	97.0
실시예 13	J-13	A-1	0.3	-	-	-	-	D2-1-1	2.7	-	-	E-2	97.0
실시예 14	J-14	A-1	0.3	-	-	-	-	D2-1-2	2.7	-	-	E-2	97.0
실시예 15	J-15	A-1	0.3	-	-	-	-	D2-1-3	2.7	-	-	E-2	97.0
실시예 16	J-16	A-1	0.3	-	-	-	-	D2-1-4	2.7	-	-	E-2	97.0
실시예 17	J-17	A-1	0.3	-	-	-	-	D2-2-1	2.7	-	-	E-2	97.0
실시예 18	J-18	A-1	0.3	-	-	-	-	D2-2-2	2.7	-	-	E-2	97.0
실시예 19	J-19	-	-	-	-	C1-1	0.3	D1-2	2.7	-	-	F-1	97.0
실시예 20	J-20	-	-	-	-	C1-2	0.3	D1-2	2.7	-	-	E-1	97.0
실시예 21	J-21	-	-	-	-	C1-3	0.3	D1-2	2.7	-	-	E-1	97.0
실시예 22	J-22	-	-	-	-	C2-1	0.3	D1-2	2.7	-	-	E-1	97.0
실시예 23	J-23	-	-	-	-	C1-1	0.3	D1-1	2.7	-	-	E-1	97.0
실시예 24	J-24	-	-	-	-	C1-1	0.3	D1-3	2.7	-	-	E-1	97.0
실시예 25	J-25	-	-	-	-	C1-1	0.3	D1-4	2.7	-	-	E-1	97.0
실시예 26	J-26	-	-	-	-	C1-1	0.3	D1-5	2.7	-	-	E-1	97.0
실시예 27	J-27	-	-	-	-	C1-1	0.3	D1-6	2.7	-	-	E-1	97.0
실시예 28	J-28	-	-	-	-	C1-1	0.3	D2-1-1	2.7	-	-	E-2	97.0
실시예 29	J-29	-	-	-	-	C1-1	0.3	D2-1-2	2.7	-	-	F-2	97.0
실시예 30	J-30	-	-	-	-	C1-1	0.3	D2-1-3	2.7	-	-	E-2	97.0
실시예 31	J-31	-	-	-	-	C1-1	0.3	D2-1-4	2.7	-	-	E-2	97.0
실시예 32	J-32	-	-	-	-	C1-1	0.3	D2-2-1	2.7	-	-	E-2	97.0
실시예 33	J-33	-	-	-	-	C1-1	0.3	D2-2-2	2.7	-	-	F-2	97.0
실시예 34	J-34	A-1	0.3	-	-	-	-	D1-2	2.7	D-1	0.2	E-1	97.0
실시예 35	J-35	A-1	0.3	-	-	-	-	D1-2	2.7	D-1	0.2	E-1	97.0
실시예 36	J-36	A-2	0.3	-	-	-	-	D1-2	2.7	D-2	0.2	E-1	97.0
실시예 37	J-37	A-3	0.3	-	-	-	-	D1-2	2.7	D-3	0.2	E-1	97.0
실시예 38	J-38	A-5	0.3	-	-	-	-	D1-2	2.7	D-4	0.2	E-1	97.0
실시예 39	J-39	A-1	0.3	-	-	-	-	D2-3-1	2.7	-	-	E-1	97.0
실시예 40	J-40	A-1	0.3	-	-	-	-	D2-3-2	2.7	-	-	E-1	97.0
실시예 41	J-41	A-1	0.3	-	-	-	-	D2-3-3	2.7	-	-	E-1	97.0
실시예 42	J-42	A-1	0.3	-	-	-	-	D2-3-4	2.7	-	-	E-1	97.0
실시예 43	J-43	A-1	0.3	-	-	-	-	D2-3-5	2.7	-	-	E-1	97.0

[0307]

[0308] <기판의 제작>

[0309] [기판 (S-1)의 제작]

[0310] 12인치 실리콘 웨이퍼 상에 막 두께 20nm의 이산화규소막을 형성한 기판 (S-1)을 준비하였다.

[0311] [기판 (S-2)의 제작]

[0312] 12인치 실리콘 웨이퍼 상에 막 두께 20nm의 탄화규소막이 형성된 기판 (S-2)를 준비하였다.

[0313] [기판 (S-3)의 제작]

[0314] 상기 기판 (S-1) 상에 상기 조제한 레지스트 하층막 형성용 조성물을 스핀 코터(도쿄 일렉트론(주)의 「CLEAN TRACK ACT12」)에 의한 회전 도공법에 의해 도공하고, 250℃에서 60초간 가열을 행함으로써 평균 두께 5nm의 레지스트 하층막을 형성하여, 기판 (S-3)을 준비하였다.

[0315] <금속 함유 레지스트막의 형성>

[0316] 상기 준비한 기판 (S-1), 기판 (S-2) 또는 기판 (S-3)의 표면에, CVD 장치에 의해, 20℃에서 약 1Torr로 유지된 압력에서, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>를 퇴적시켜서, 막 두께가 2nm인 금속 함유 레지스트막을 형성하였다.

- [0317] <레지스트 패턴의 형성>
- [0318] 상기 준비한 금속 함유 레지스트막에, EUV 스캐너(ASML사의 「TWINSCAN NXE: 3300B」(NA0.3, 시그마 0.9, 쿼드루폴 조명, 웨이퍼 상 치수가 선폭 16nm의 일대일 라인 앤 스페이스의 마스크)를 사용하여, 극단 자외선을 조사하였다. 그 후, 200℃에서 60초간, 가열함으로써, 레지스트 패턴이 형성된 평가용 기판을 얻었다.
- [0319] <평가>
- [0320] 패턴 직사각형성에 대해서, 이하의 방법에 따라서 평가하였다. 평가 결과를 하기 표 3에 나타낸다. 표 3 중의 「-」은, 레지스트 하층막 형성용 조성물을 도공하지 않은 것을 나타낸다.
- [0321] [패턴 직사각형성]
- [0322] 상기 평가용 기판의 레지스트 패턴의 측장 및 관찰에는 주사형 전자 현미경((주)히타치 하이테크놀러지즈의 「SU8220」)을 사용하였다. 패턴 직사각형성은, 패턴의 단면 형상이 직사각형인 경우를 「A」(양호)로, 패턴의 단면에 트레일링이 있는 경우를 「B1」(불량), 레지스트 패턴의 쓰러짐이 있는 경우를 「B2」(불량)로 평가하였다.

표 3

	기판	레지스트 하층막 형성용 조성물	패턴 직사각형성
실시예1	S-3	J-1	A
실시예2	S-3	J-2	A
실시예3	S-3	J-3	A
실시예4	S-3	J-4	A
실시예5	S-3	J-5	A
실시예6	S-3	J-6	A
실시예7	S-3	J-7	A
실시예8	S-3	J-8	A
실시예9	S-3	J-9	A
실시예10	S-3	J-10	A
실시예11	S-3	J-11	A
실시예12	S-3	J-12	A
실시예13	S-3	J-13	A
실시예14	S-3	J-14	A
실시예15	S-3	J-15	A
실시예16	S-3	J-16	A
실시예17	S-3	J-17	A
실시예18	S-3	J-18	A
실시예19	S-3	J-19	A
실시예20	S-3	J-20	A
실시예21	S-3	J-21	A
실시예22	S-3	J-22	A
실시예23	S-3	J-23	A
실시예24	S-3	J-24	A
실시예25	S-3	J-25	A
실시예26	S-3	J-26	A
실시예27	S-3	J-27	A
실시예28	S-3	J-28	A
실시예29	S-3	J-29	A
실시예30	S-3	J-30	A
실시예31	S-3	J-31	A
실시예32	S-3	J-32	A
실시예33	S-3	J-33	A
실시예34	S-3	J-34	A
실시예35	S-3	J-35	A
실시예36	S-3	J-36	A
실시예37	S-3	J-37	A
실시예38	S-3	J-38	A
실시예39	S-3	J-39	A
실시예40	S-3	J-40	A
실시예41	S-3	J-41	A
실시예42	S-3	J-42	A
실시예43	S-3	J-43	A
비교예 1	S-1	-	B1
비교예 2	S-2	-	B2

[0323]

[0324] 표 3의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 레지스트 하층막을 형성한 실시예에서는, 레지스트 하층막을 형성하지 않은 비교예와 비교하여, 패턴 직사각형성이 우수하였다.

**산업상 이용가능성**

[0325] 본 발명의 반도체 기판의 제조 방법에 의하면, 패턴 직사각형성이 우수한 레지스트 하층막 형성용 조성물을 사용하기 때문에, 양호한 패턴 형상을 갖는 반도체 기판을 효율적으로 제조할 수 있다. 따라서, 당해 반도체 기판의 제조 방법은, 향후 더욱 미세화가 진행할 것으로 예상되는 반도체 디바이스의 제조 등에 적합하게 사용할 수 있다.