

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/204163 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
C08G 8/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/011894

(22) 国際出願日: 2024年3月26日(26.03.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-058036 2023年3月31日(31.03.2023) JP

(71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 清水 祥(SHIMIZU Shou); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP). 緒方 裕斗(OGATA Hiroto); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 高岡 亮一, 外(TAKAOKA Ryoichi et al.); 〒1710021 東京都豊島区西池袋5-4-7 池袋トーセイビル5階 高岡IP特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO(BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,

MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING RESIST UNDERLAYER FILM

(54) 発明の名称: レジスト下層膜形成用組成物

(57) Abstract: The composition for forming a resist underlayer film contains: a novolac resin (A) having a phenolic hydroxy group and a halogen atom directly bonded to an aromatic hydrocarbon ring; and a solvent (B).

(57) 要約: フェノール性ヒドロキシ基と、芳香族炭化水素環に直接結合したハロゲン原子とを有するノボラック樹脂(A)、及び溶剤(B)を含む、レジスト下層膜形成用組成物。

WO 2024/204163 A1

明 細 書

発明の名称：レジスト下層膜形成用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、レジスト下層膜形成用組成物、レジスト下層膜、積層体、半導体素子の製造方法、及びパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から半導体装置の製造において、レジスト組成物を用いたリソグラフィによる微細加工が行われている。前記微細加工は、シリコンウェハー等の半導体基板上にフォトレジスト組成物の薄膜を形成し、その上にデバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたフォトレジストパターンを保護膜として基板をエッチング処理することにより、基板表面に、前記フォトレジストパターンに対応する微細凹凸を形成する加工法である。近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線も、従来使用されていた i 線（波長 365 nm）、KrF エキシマレーザー（波長 248 nm）、ArF エキシマレーザー（波長 193 nm）に加え、最先端の微細加工には EUV 光（波長 13.5 nm）又は EB（電子線）の実用化が検討されている。これに伴い、半導体基板等からの影響による、レジストパターン形成不良が大きな問題となっている。そこでこの問題を解決すべく、レジストと半導体基板の間にレジスト下層膜を設ける方法が広く検討されている。

[0003] 特許文献 1 には、ハロゲン原子を有するナフタレン環を含むリソグラフィ用下層膜形成組成物が開示されている。特許文献 2 には、ハロゲン化反射防止膜が開示されている。特許文献 3 には、レジスト下層膜形成用組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1：国際公開 2006/003850 号公報

特許文献2：特表2005-526270号公報

特許文献3：国際公開2020/111068号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] レジスト下層膜に要求される特性としては、例えば、上層に形成されるレジスト膜とのインターミキシングが起こらないこと（レジスト溶剤に不溶であること）、レジストパターンを高感度で形成できること、エッチング速度が速いことが挙げられる。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、レジストパターンを高感度で形成でき、かつエッチング速度が速いレジスト下層膜を形成可能なレジスト下層膜形成用組成物、並びに当該レジスト下層膜形成用組成物を用いた、レジスト下層膜、積層体、半導体素子の製造方法、及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

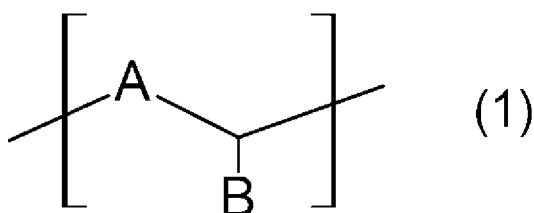
[0006] 本発明者らは、上記の課題を解決する為、鋭意検討を行った結果、上記の課題を解決出来ることを見出し、以下の要旨を有する本発明を完成させた。

[0007] すなわち、本発明は以下の態様を包含するものである。

[1] フェノール性ヒドロキシ基と、芳香族炭化水素環に直接結合したハロゲン原子とを有するノボラック樹脂（A）、及び溶剤（B）を含む、レジスト下層膜形成用組成物。

[2] 前記ノボラック樹脂（A）が、下記式（1）で表される繰り返し単位を有する、[1]に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化1]



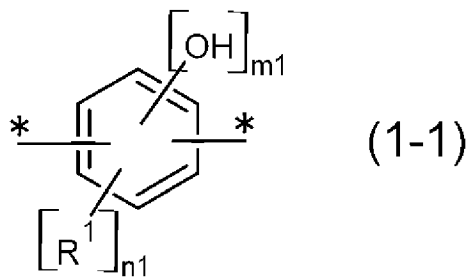
（式（1）中、Aは、フェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族炭化水素環

(前記芳香族炭化水素環は、置換基を有していてもよい。)を表す。

Bは、臭素原子及びヨウ素原子の少なくともいずれかが直接結合した芳香族炭化水素基(前記芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。)を表す。)

[3] 前記式(1)中のAが、下記式(1-1)で表される、[2]に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化2]



(式(1-1)中、 m_1 は、1～4の整数を表す。

n_1 は、0～3の整数を表す。

$n_1 + m_1$ は、4以下である。

R^1 は、炭素原子数1～6のアルキル基、又は炭素原子数1～6のアルコキシ基を表す。

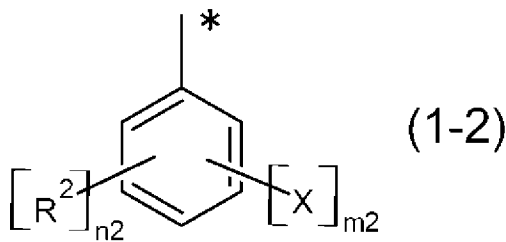
n_1 が、2以上のとき、2つ以上の R^1 は同じであってもよいし、異なってもよい。

*は、結合手を表す。)

[4] 前記式(1)中のAが、置換されていてもよいフロログルシノールに由来する、[2]又は[3]に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[5] 前記式(1)中のBが、下記式(1-2)で表される、[2]から[4]のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化3]



(式(1-2)中、 m_2 は、1～5の整数を表す。

n_2 は、0～4の整数を表す。

$n_2 + m_2$ は、5以下である。

Xは、臭素原子又はヨウ素原子を表す。

R^2 は、ヒドロキシ基、炭素原子数1～6のアルキル基、又は炭素原子数1～6のアルコキシ基を表す。

n_2 が、2以上のとき、2つ以上の R^2 は同じであってもよいし、異なってもよい。

m_2 が、2以上のとき、2つ以上のXは同じであってもよいし、異なってもよい。

*は、結合手を表す。)

[6] 前記芳香族炭化水素環に直接結合したハロゲン原子におけるハロゲン原子が、臭素原子である、[1]から[5]のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[7] 架橋剤(C)を更に含む、[1]から[6]のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[8] UV又は電子線リソグラフィー用レジスト下層膜形成用組成物である、[1]から[7]のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[9] [1]から[8]のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物の硬化物である、レジスト下層膜。

[10] 膜厚が2nm以上、20nm以下である、[9]に記載のレジスト下層膜。

[11] 半導体基板と、

〔 9 〕 又は 〔 1 0 〕 に記載のレジスト下層膜と、
を備える積層体。

〔 1 2 〕 半導体基板の上に、〔 1 〕 から 〔 8 〕 のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いて、レジスト下層膜を形成する工程と、
前記レジスト下層膜の上に、レジスト膜を形成する工程と、
を含む、半導体素子の製造方法。

〔 1 3 〕 半導体基板の上に、〔 1 〕 から 〔 8 〕 のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いて、レジスト下層膜を形成する工程と、
前記レジスト下層膜の上に、レジスト膜を形成する工程と、
前記レジスト膜に光又は電子線を照射し、次いで、前記レジスト膜を現像し、レジストパターンを得る工程と、
前記レジストパターンをマスクに用い、前記レジスト下層膜をエッチングする工程と、
を含む、パターン形成方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、レジストパターンを高感度で形成でき、かつエッチング速度が速いレジスト下層膜を形成可能なレジスト下層膜形成用組成物、並びに当該レジスト下層膜形成用組成物を用いた、レジスト下層膜、積層体、半導体素子の製造方法、及びパターン形成方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] (レジスト下層膜形成用組成物)

本発明のレジスト下層膜形成用組成物は、ノボラック樹脂 (A)、及び溶剤 (B) を含む。

レジスト下層膜形成用組成物は、架橋剤 (C)、硬化触媒 (D) などを含んでいてもよい。

[0010] <ノボラック樹脂 (A)>

ノボラック樹脂 (A) は、フェノール性ヒドロキシ基と、芳香族炭化水素環に直接結合したハロゲン原子とを有する。

[0011] ノボラック樹脂（A）がフェノール性ヒドロキシ基と芳香族炭化水素環に直接結合したハロゲン原子との両方を有することにより、ノボラック樹脂が芳香族炭化水素環に直接結合したハロゲン原子を有さない場合と比べて、レジストパターンを高感度で形成できかつエッチング速度が速いレジスト下層膜を形成できる。

[0012] 芳香族炭化水素環に直接結合したハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられるが、本発明の効果を好適に得る観点から、臭素原子、ヨウ素原子が好ましく、臭素原子がより好ましい。

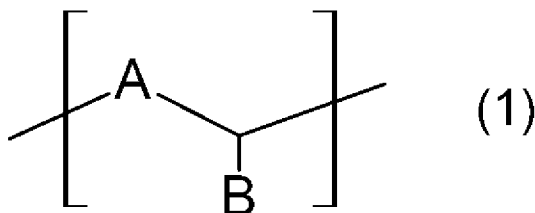
1つの芳香族炭化水素環に直接結合するハロゲン原子の数としては、1つであってもよいし、2つ以上であってもよい。

1つの芳香族炭化水素環に直接結合するハロゲン原子の数が2つ以上の場合、2つ以上のハロゲン原子は、同じであってもよいし、異なってもよい。

[0013] 本発明におけるフェノール性ヒドロキシ基は、芳香族ヒドロキシ基ともいい、ヒドロキシ基が直接結合する芳香族環は、ベンゼン環に限らず、ナフタレン環、アントラセン環などの芳香族炭化水素環であってもよいし、芳香族複素環であってもよい。

[0014] ノボラック樹脂（A）としては、本発明の効果を好適に得る観点から、下記式（1）で表される繰り返し単位を有することが好ましい。

[化4]



（式（1）中、Aは、フェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族炭化水素環（前記芳香族炭化水素環は、置換基を有していてもよい。）を表す。

Bは、臭素原子及びヨウ素原子の少なくともいずれかが直接結合した芳香族炭化水素基（前記芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。）を

表す。)

[0015] <<A>>

式(1)中のAとしては、フェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族炭化水素環であれば、特に限定されない。

[0016] 式(1)中のAは2価の基である。そのため、フェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族炭化水素環は、フェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族炭化水素環から水素原子を2つ除いた2価の基ということができる。

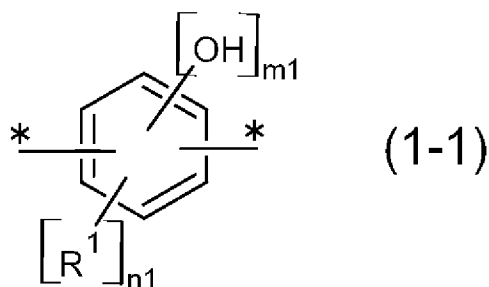
[0017] 式(1)中のAにおける芳香族炭化水素環としては、特に限定されず、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環などが挙げられるが、本発明の効果を好適に得る観点から、ベンゼン環が好ましい。

[0018] 式(1)中のAにおける芳香族炭化水素環が有するフェノール性ヒドロキシ基の数としては、1つであってもよいし、2つ以上であってもよいが、本発明の効果を好適に得る観点から、2つ以上が好ましく、2つ～4つがより好ましい。

[0019] 式(1)中のAにおける芳香族炭化水素環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン原子、カルボキシル基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシ基などが挙げられる。芳香族炭化水素環が有する置換基の数としては、特に限定されない。

[0020] 式(1)中のAとしては、本発明の効果を好適に得る観点から、下記式(1-1)で表されることが好ましい。

[化5]



(式(1-1)中、m1は、1～4の整数を表す。

n_1 は、0～3の整数を表す。

$n_1 + m_1$ は、4以下である。

R^1 は、炭素原子数1～6のアルキル基、又は炭素原子数1～6のアルコキシ基を表す。

n_1 が、2以上のとき、2つ以上の R^1 は同じであってもよいし、異なってもよい。

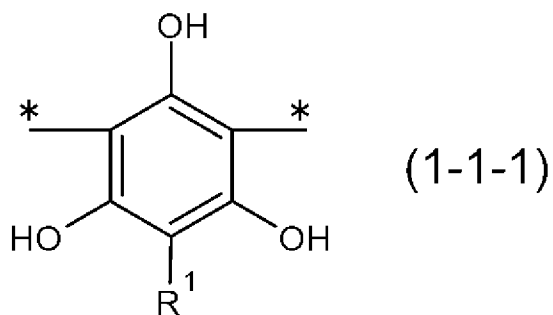
*は、結合手を表す。)

[0021] m_1 としては、本発明の効果を好適に得る観点から、2又は3が好ましい。

[0022] 式(1)中のAとしては、本発明の効果を好適に得る観点から、置換されていてもよいフロログルシノール(1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン)に由来することが好ましい。

置換されていてもよいフロログルシノールに由来する式(1)中のAとしては、下記式(1-1-1)で表されることが好ましい。

[化6]



(式(1-1-1)中、 R^1 は、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、又は炭素原子数1～6のアルコキシ基を表す。

*は、結合手を表す。)

[0023] 本明細書において、炭素原子数1～6のアルキル基としては、炭素原子数1～4のアルキル基が好ましく、炭素原子数1～2のアルキル基がより好ましい。

本明細書において、炭素原子数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、シクロプロピル基、

n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、n-ペンチル基、1-メチル-n-ブチル基、2-メチル-n-ブチル基、3-メチル-n-ブチル基、1, 1-ジメチル-n-プロピル基、1, 2-ジメチル-n-プロピル基、2, 2-ジメチル-n-プロピル基、1-エチル-n-プロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロプロピル基、2, 3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、n-ヘキシル基、1-メチル-n-ペンチル基、2-メチル-n-ペンチル基、3-メチル-n-ペンチル基、4-メチル-n-ペンチル基、1, 1-ジメチル-n-ブチル基、1, 2-ジメチル-n-ブチル基、1, 3-ジメチル-n-ブチル基、2, 2-ジメチル-n-ブチル基、2, 3-ジメチル-n-ブチル基、3, 3-ジメチル-n-ブチル基、1-エチル-n-ブチル基、2-エチル-n-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-n-プロピル基、1, 2, 2-トリメチル-n-プロピル基、1-エチル-1-メチル-n-プロピル基、1-エチル-2-メチル-n-プロピル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロペンチル基、2-メチル-シクロペンチル基、3-メチル-シクロペンチル基、1-エチル-シクロブチル基、2-エチル-シクロブチル基、3-エチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロブチル基、1, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 2-ジメチル-シクロブチル基、2, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 4-ジメチル-シクロブチル基、3, 3-ジメチル-シクロブチル基、1-n-プロピル-シクロプロピル基、2-n-プロピル-シクロプロピル基、1-i-プロピル-シクロプロピル基、2-i-プロピル-シクロプロピル基、1, 2, 2-トリメチル-シクロプロピル基、1, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、2, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-2-メチル-シクロブ

ロピル基、2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基などが挙げられる。

[0024] 本明細書において、炭素原子数1～6のアルコキシ基としては、炭素原子数1～4のアルコキシ基が好ましく、炭素原子数1～2のアルコキシ基がより好ましい。

本明細書において炭素原子数1～20のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、1-メチル-n-ブトキシ基、2-メチル-n-ブトキシ基、3-メチル-n-ブトキシ基、1, 1-ジメチル-n-プロポキシ基、1, 2-ジメチル-n-プロポキシ基、2, 2-ジメチル-n-プロポキシ基、1-エチル-n-プロポキシ基、n-ヘキシルオキシ基、1-メチル-n-ペンチルオキシ基、2-メチル-n-ペンチルオキシ基、3-メチル-n-ペンチルオキシ基、4-メチル-n-ペンチルオキシ基、1, 1-ジメチル-n-ブトキシ基、1, 2-ジメチル-n-ブトキシ基、1, 3-ジメチル-n-ブトキシ基、2, 2-ジメチル-n-ブトキシ基、2, 3-ジメチル-n-ブトキシ基、3, 3-ジメチル-n-ブトキシ基、1-エチル-n-ブトキシ基、2-エチル-n-ブトキシ基、1, 1, 2-トリメチル-n-プロポキシ基、1, 2, 2-トリメチル-n-プロポキシ基、1-エチル-1-メチル-n-プロポキシ基、及び1-エチル-2-メチル-n-プロポキシ基などが挙げられる。

[0025] <>

式(1)中のBとしては、臭素原子及びヨウ素原子の少なくともいずれかが直接結合した芳香族炭化水素基であれば、特に限定されない。

[0026] 式(1)中のBは1価の基である。そのため、臭素原子及びヨウ素原子の少なくともいずれかが直接結合した芳香族炭化水素基は、臭素原子及びヨウ素原子の少なくともいずれかが直接結合した芳香族炭化水素環から水素原子を1つ除いた1価の基ということができる。

[0027] 式(1)中のBの芳香族炭化水素基における芳香族炭化水素環としては、

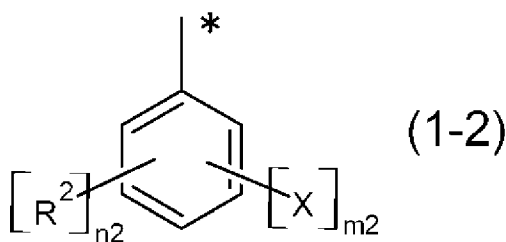
特に限定されず、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環などが挙げられるが、本発明の効果を好適に得る観点から、ベンゼン環が好ましい。

[0028] 式(1)中のBの芳香族炭化水素基における芳香族炭化水素環が有する酸素原子及びヨウ素原子の少なくともいずれかの数としては、1つであってもよいし、2つ以上であってもよいが、2つ以上が好ましく、2つ～5つがより好ましい。

[0029] 式(1)中のBにおける芳香族炭化水素基における芳香族炭化水素環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、特に限定されないが、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシル基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシ基などが挙げられる。置換基の数としては、特に限定されない。

[0030] 式(1)中のBとしては、本発明の効果を好適に得る観点から、下記式(1-2)で表されることが好ましい。

[化7]



(式(1-2)中、 m_2 は、1～5の整数を表す。

n_2 は、0～4の整数を表す。

$n_2 + m_2$ は、5以下である。

Xは、酸素原子又はヨウ素原子を表す。

R^2 は、ヒドロキシ基、炭素原子数1～6のアルキル基、又は炭素原子数1～6のアルコキシ基を表す。

n_2 が、2以上のとき、2つ以上の R^2 は同じであってもよいし、異なってもよい。

m_2 が、2以上のとき、2つ以上のXは同じであってもよいし、異なってもよい。

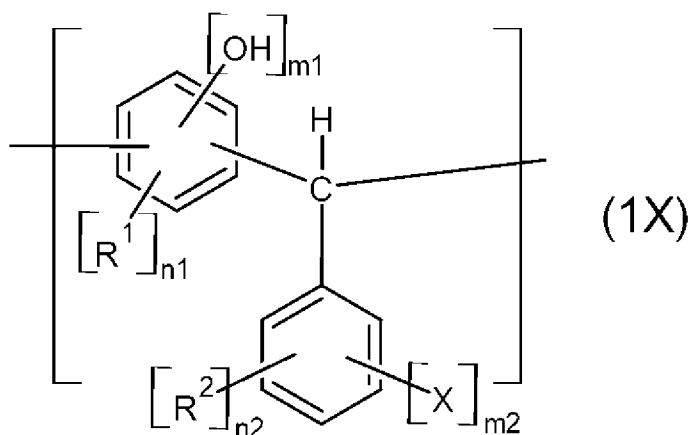
いてもよい。

＊は、結合手を表す。)

[0031] m_2 としては、本発明の効果を好適に得る観点から、2が好ましい。

[0032] 式(1)で表される繰り返し単位としては、本発明の効果を好適に得る観点から、下記式(1X)で表される繰り返し単位が好ましい。ノボラック樹脂(A)において、式(1X)で表される繰り返し単位は、1種類であってもよいし、2種類以上であってもよい。

[化8]



(式(1X)中、 m_1 は、1～4の整数を表す。 n_1 は、0～3の整数を表す。 $n_1 + m_1$ は、4以下である。

R^1 は、炭素原子数1～6のアルキル基、又は炭素原子数1～6のアルコキシ基を表す。

n_1 が、2以上のとき、2つ以上の R^1 は同じであってもよいし、異なってもよい。

m_2 は、1～5の整数を表す。 n_2 は、0～4の整数を表す。 $n_2 + m_2$ は、5以下である。

Xは、臭素原子又はヨウ素原子を表す。

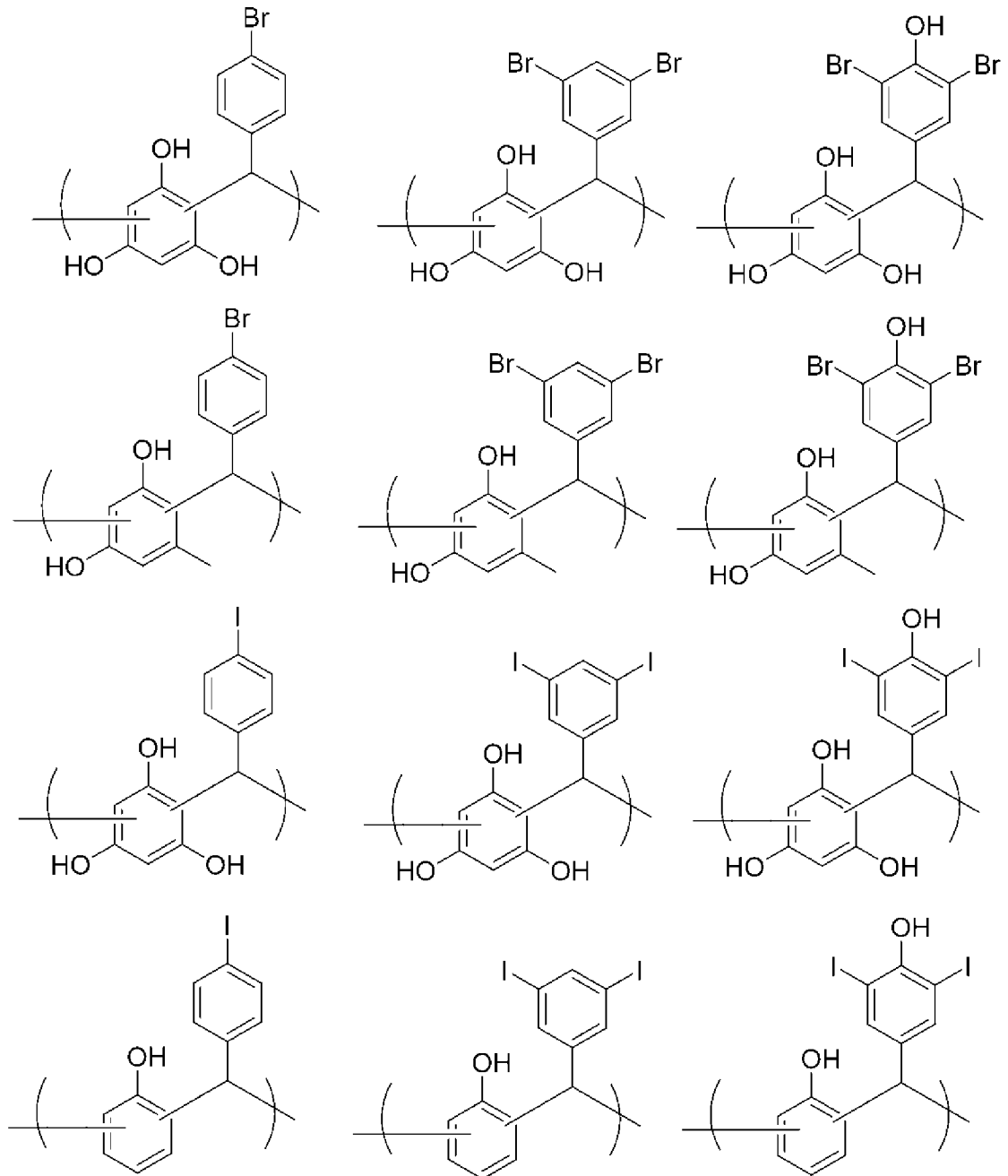
R^2 は、ヒドロキシ基、炭素原子数1～6のアルキル基、又は炭素原子数1～6のアルコキシ基を表す。

n_2 が、2以上のとき、2つ以上の R^2 は同じであってもよいし、異なってもよい。

m 2 が、2 以上のとき、2 つ以上の X は同じであってもよいし、異なってもよい。）

[0033] 式（１）で表される繰り返し単位としては、例えば、以下の繰り返し単位が挙げられる。

[化9]

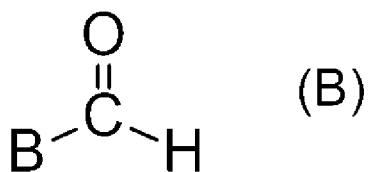


[0034] ノボラック樹脂（A）は、例えば、以下の方法で合成することができる。

・フェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族炭化水素（フェノール性化合

物A)と、アルデヒド化合物Bとしての下記式(B)で表される化合物との反応。

[化10]

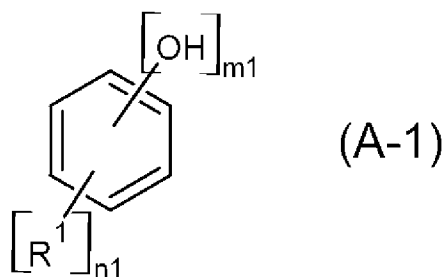


(式(B)中、Bは、ハロゲン原子が直接結合した芳香族炭化水素基(前記芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。)を表す。)

[0035] フェノール性化合物Aとしては、例えば、下記式(A-1)で表される化合物が挙げられる。

式(A-1)で表される化合物を用いることより、ノボラック樹脂(A)に式(1-1)で表される構造が導入される。

[化11]



(式(A-1)中、m1は、1~4の整数を表す。

n1は、0~3の整数を表す。

n1+m1は、4以下である。

R¹は、炭素原子数1~6のアルキル基、又は炭素原子数1~6のアルコキシ基を表す。

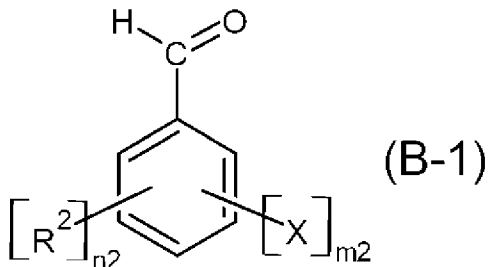
n1が、2以上のとき、2つ以上のR¹は同じであってもよいし、異なってもよい。)

[0036] 式(A-1)で表される化合物としては、例えば、カテコール、レスルシノール、ヒドロキノン、2,6-ジメチルヒドロキノン、ピロガロール、ヒドロキシキノール、フロログルシノールなどが挙げられる。

[0037] アルデヒド化合物Bとしては、例えば、下記式（B－1）で表される化合物が挙げられる。

式（B－1）で表される化合物を用いることより、ノボラック樹脂（A）に式（1－2）で表される構造が導入される。

[化12]



（式（B－1）中、 m_2 は、1～5の整数を表す。

n_2 は、0～4の整数を表す。

$n_2 + m_2$ は、5以下である。

Xは、臭素原子又はヨウ素原子を表す。

R^2 は、ヒドロキシ基、炭素原子数1～6のアルキル基、又は炭素原子数1～6のアルコキシ基を表す。

n_2 が、2以上のとき、2つ以上の R^2 は同じであってもよいし、異なってもよい。

m_2 が、2以上のとき、2つ以上のXは同じであってもよいし、異なってもよい。）

[0038] 式（B－1）で表される化合物としては、例えば、3,5－ジブロモベンズアルデヒド、3,5－ジブロモ－4－ヒドロキシベンズアルデヒドなどが挙げられる。

[0039] フェノール性化合物Aとアルデヒド化合物Bの縮合反応では、1モルのフェノール性化合物Aに対して、アルデヒド化合物Bを、例えば、0.1乃至1.0モル、好ましくは0.8乃至2.2モル、更に好ましくは1.0モルの割合で反応させることができる。

[0040] 上記縮合反応では酸触媒が使用され得、例えば硫酸、リン酸、過塩素酸等

の鉱酸類、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸一水和物等の有機スルホン酸類、あるいはギ酸、シュウ酸等のカルボン酸類が使用される。上記縮合反応における酸触媒の使用量は、使用する酸類の種類によって種々選択される。通常、フェノール性化合物Aとアルデヒド化合物Bの合計の100質量部に対して、酸触媒の使用量は0.001乃至10,000質量部、好ましくは、0.01乃至1,000質量部、より好ましくは0.1乃至100質量部である。

[0041] 上記縮合反応は、用いる原料化合物や酸触媒のいずれかが液体である場合には溶媒を用いずに行うことができるときもあるが、通常、溶媒を用いて行われる。

このような溶媒は、反応を阻害しない限り特に限定されるものではないが、典型的には、エーテル化合物、モノアルキルエーテル化合物、エーテルエステル化合物などが挙げられる。

エーテル化合物としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物が挙げられる。

モノアルキルエーテル化合物としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。

エーテルエステル化合物としては、例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルプロピオネートなどが挙げられる。

[0042] 縮合時の反応温度は通常40℃乃至200℃である。反応時間は反応温度によって種々選択されるが、通常30分乃至50時間程度である。

[0043] ノボラック樹脂（A）の分子量は特に限定されない。

ノボラック樹脂（A）の重量平均分子量の下限は、例えば、500、1,000、2,000、又は3,000である。

ノボラック樹脂（A）の重量平均分子量の上限は、例えば、30,000、20,000、又は10,000である。

[0044] レジスト下層膜形成用組成物におけるノボラック樹脂（A）の含有量としては、特に制限されないが、本発明の効果を好適に得る観点から、膜構成成分に対して、40質量%～99質量%が好ましく、45質量%～95質量%がより好ましく、50質量%～90質量%が特に好ましい。

なお、本発明において、膜構成成分とは、組成物に含まれる溶剤以外の成分を意味する。

[0045] <溶剤（B）>

溶剤（B）としては、特に制限されず、水であってもよいし、有機溶剤であってもよい。

有機溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、アルキレングリコールモノアルキルエーテルのモノカルボン酸エステルなどが挙げられる。

[0046] アルキレングリコールモノアルキルエーテルのアルキレン基としては、例えば、炭素原子数2～4のアルキレン基が挙げられる。

アルキレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基としては、例えば、炭素原子数1～4のアルキル基が挙げられる。

アルキレングリコールモノアルキルエーテルの炭素原子数としては、例えば、3～8が挙げられる。

アルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどが挙げられる。

[0047] アルキレングリコールモノアルキルエーテルのモノカルボン酸エステルの

アルキレン基としては、例えば、炭素原子数 2～4 のアルキレン基が挙げられる。

アルキレングリコールモノアルキルエーテルのモノカルボン酸エステルのアルキル基としては、例えば、炭素原子数 1～4 のアルキル基が挙げられる。

アルキレングリコールモノアルキルエーテルのモノカルボン酸エステルのモノカルボン酸としては、炭素原子数 2～4 の飽和モノカルボン酸が挙げられる。

炭素原子数 2～4 の飽和モノカルボン酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸が挙げられる。

アルキレングリコールモノアルキルエーテルのモノカルボン酸エステルの炭素原子数としては、例えば、5～10 が挙げられる。

アルキレングリコールモノアルキルエーテルのモノカルボン酸エステルとしては、例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテートなど挙げられる。

[0048] その他の有機溶剤としては、例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、4-メチル-2-ペンタノール、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、エトキシ酢酸エチル、酢酸2-ヒドロキシエチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、2-ヘプタノン、メトキシシクロペンタン、アニソール、 γ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。

[0049] これらの溶剤（Ｂ）の中で、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、アルキレングリコールモノアルキルエーテルのモノカルボン酸エステルが好ましい。

[0050] これらの溶剤（Ｂ）は、１種を単独で又は２種以上を組み合わせで使用することができる。

[0051] 溶剤（Ｂ）における有機溶剤の質量割合としては、特に制限されないが、５０質量％～１００質量％が好ましい。

[0052] レジスト下層膜形成用組成物における溶剤（Ｂ）の含有量としては、特に制限されないが、５０質量％～９９．９９質量％が好ましく、７５質量％～９９．９５質量％がより好ましく、９０質量％～９９．９質量％が特に好ましい。

[0053] ＜架橋剤（Ｃ）＞

架橋剤（Ｃ）としては、特に制限されない。

架橋剤（Ｃ）は、ノボラック樹脂（Ａ）とは異なる構造である。

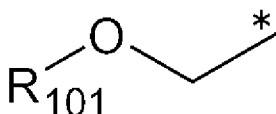
[0054] 架橋剤（Ｃ）としては、アミノプラスト架橋剤、フェノプラスト架橋剤が好ましい。

アミノプラスト架橋剤は、メラミンやグアナミン等のアミノ基を有する化合物とホルムアルデヒドとの付加縮合物である。

フェノプラスト架橋剤とは、フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物とホルムアルデヒドとの付加縮合物である。

[0055] 架橋剤（Ｃ）としては、例えば、下記構造を２以上有する化合物が挙げられる。

[化13]



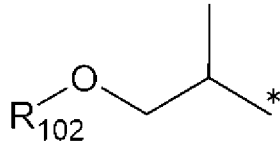
（構造中、 R_{101} は、水素原子、炭素原子数１～４のアルキル基、又は炭素原子数２～６のアルコキシアルキル基を表す。＊は、結合手を表す。）

結合手は、例えば、窒素原子、芳香族炭化水素環を構成する炭素原子など

に結合している。

[0056] R_{101} としては、水素原子、メチル基、エチル基又は下記構造で表される基が好ましい。

[化14]



(構造中、 R_{102} は、水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。＊は、結合手を表す。)

[0057] 架橋剤 (C) としては、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物、フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物が好ましい。これらは、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

[0058] メラミン化合物としては、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの 1 乃至 6 個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の 1 乃至 6 個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。

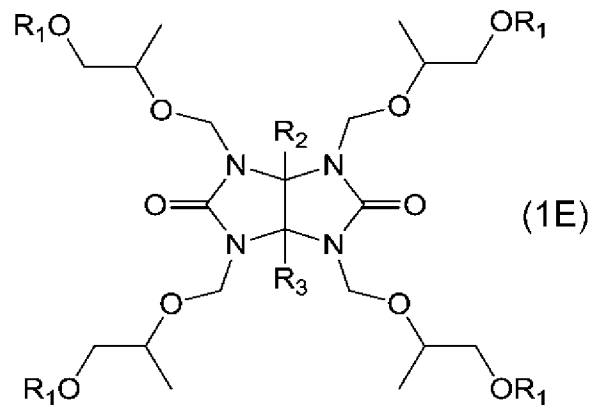
[0059] グアナミン化合物としては、例えば、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの 1 乃至 4 個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの 1 乃至 4 個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。

[0060] グリコールウリル化合物としては、例えば、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の 1 乃至 4 個

がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1乃至4個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。

[0061] また、グリコールウリル化合物としては、例えば、下記式(1E)で表されるグリコールウリル誘導体であってもよい。

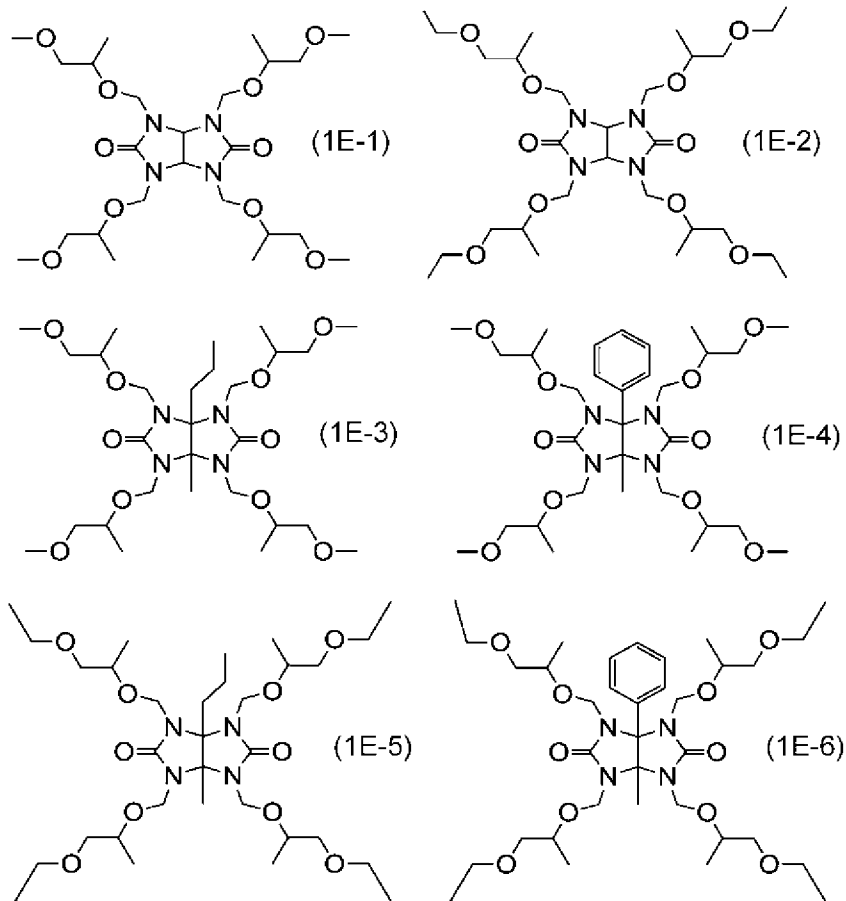
[化15]



(式(1E)中、4つの R_1 はそれぞれ独立にメチル基又はエチル基を表し、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、又はフェニル基を表す。)

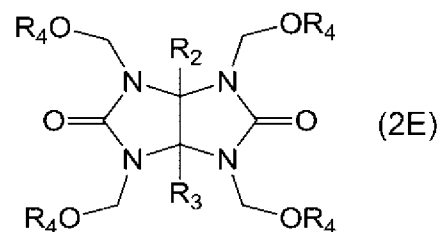
[0062] 前記式(1E)で表されるグリコールウリル誘導体として、例えば、下記式(1E-1)～式(1E-6)で表される化合物が挙げられる。

[化16]



[0063] 式(1E)で表されるグリコールウリル誘導体は、例えば、下記式(2E)で表されるグリコールウリル誘導体と、下記式(3d)で表される少なくとも1種の化合物とを反応させることで得られる。

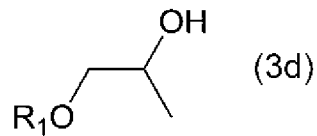
[0064] [化17]



(式(2E)中、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、又はフェニル基を表し、 R_4 はそれぞれ独立に炭素原子数1～4のアルキル基を表す。)

[0065]

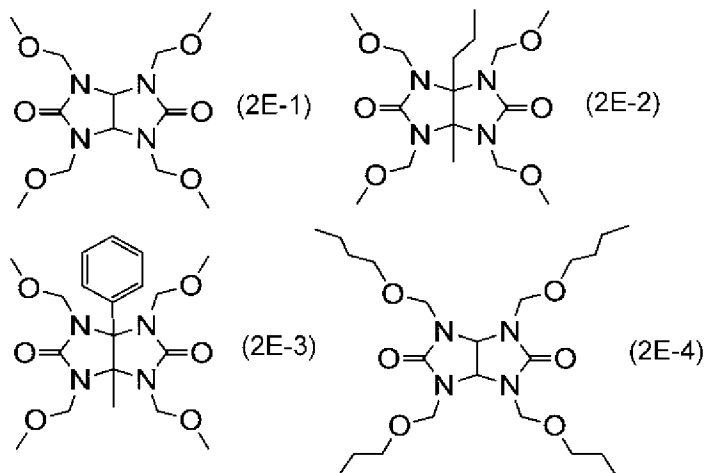
[化18]



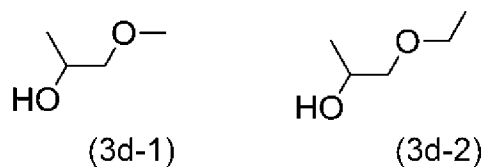
(式(3d)中、 R_1 はメチル基又はエチル基を表す。)

[0066] 前記式(2E)で表されるグリコールウリル誘導体として、例えば、下記式(2E-1)～式(2E-4)で表される化合物が挙げられる。さらに前記式(3d)で表される化合物として、例えば下記式(3d-1)及び式(3d-2)で表される化合物が挙げられる。

[化19]



[化20]

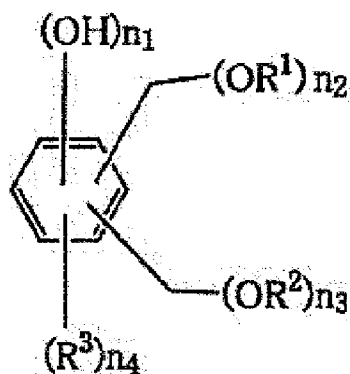


[0067] ウレア化合物としては、例えば、テトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1乃至4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。

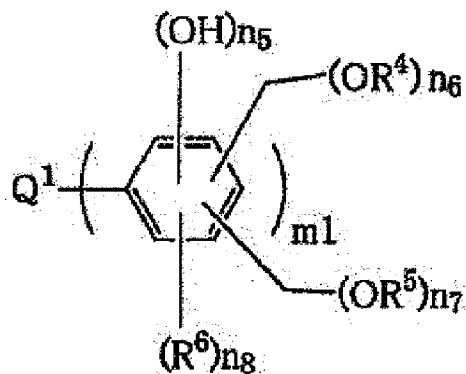
[0068] フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物としては、例えば、下記式(G

－１）又は式（Ｇ－２）で表される化合物が挙げられる。

[化21]



式（Ｇ－１）



式（Ｇ－２）

（式（Ｇ－１）及び式（Ｇ－２）中、 Q^1 は単結合又は m_1 個の有機基を示す。

R^1 及び R^4 はそれぞれ炭素原子数２乃至１０のアルキル基、又は炭素原子数１乃至１０のアルコキシ基を有する炭素原子数２乃至１０のアルキル基を示す。

R^2 及び R^5 はそれぞれ水素原子又はメチル基を示す。

R^3 及び R^6 はそれぞれ炭素原子数１乃至１０のアルキル基、又は炭素原子数６乃至４０のアリール基を示す。

n_1 は $1 \leq n_1 \leq 3$ の整数、 n_2 は $2 \leq n_2 \leq 5$ の整数、 n_3 は $0 \leq n_3 \leq 3$ の整数、 n_4 は $0 \leq n_4 \leq 3$ の整数、 $3 \leq (n_1 + n_2 + n_3 + n_4) \leq 6$ の整数を示す。

n_5 は $1 \leq n_5 \leq 3$ の整数、 n_6 は $1 \leq n_6 \leq 4$ の整数、 n_7 は $0 \leq n_7 \leq 3$ の整数、 n_8 は $0 \leq n_8 \leq 3$ の整数、 $2 \leq (n_5 + n_6 + n_7 + n_8) \leq 5$ の整数を示す。

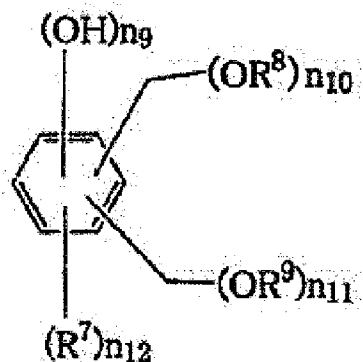
m_1 は２乃至１０の整数を示す。）

[0069] また、フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物としては、例えば、下記式（Ｇ－３）又は式（Ｇ－４）で表される化合物が挙げられる。

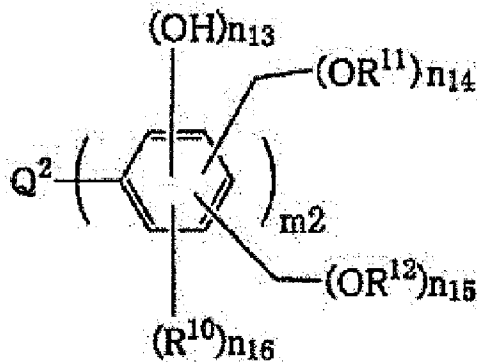
式（Ｇ－１）又は式（Ｇ－２）で示される化合物は、下記式（Ｇ－３）又

は式（G-4）で示される化合物と、ヒドロキシル基含有エーテル化合物又は炭素原子数2乃至10のアルコールとの反応によって得られるものであってよい。

[化22]



式（G-3）



式（G-4）

（式（G-3）及び式（G-4）中、 Q^2 は単結合又は m_2 価の有機基を示す。

R^8 、 R^9 、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ水素原子又はメチル基を示す。

R^7 及び R^{10} はそれぞれ炭素原子数1乃至10のアルキル基、又は炭素原子数6乃至40のアリール基を示す。

n_9 は $1 \leq n_9 \leq 3$ の整数、 n_{10} は $2 \leq n_{10} \leq 5$ の整数、 n_{11} は $0 \leq n_{11} \leq 3$ の整数、 n_{12} は $0 \leq n_{12} \leq 3$ の整数、 $3 \leq (n_9 + n_{10} + n_{11} + n_{12}) \leq 6$ の整数を示す。

n_{13} は $1 \leq n_{13} \leq 3$ の整数、 n_{14} は $1 \leq n_{14} \leq 4$ の整数、 n_{15} は $0 \leq n_{15} \leq 3$ の整数、 n_{16} は $0 \leq n_{16} \leq 3$ の整数、 $2 \leq (n_{13} + n_{14} + n_{15} + n_{16}) \leq 5$ の整数を示す。

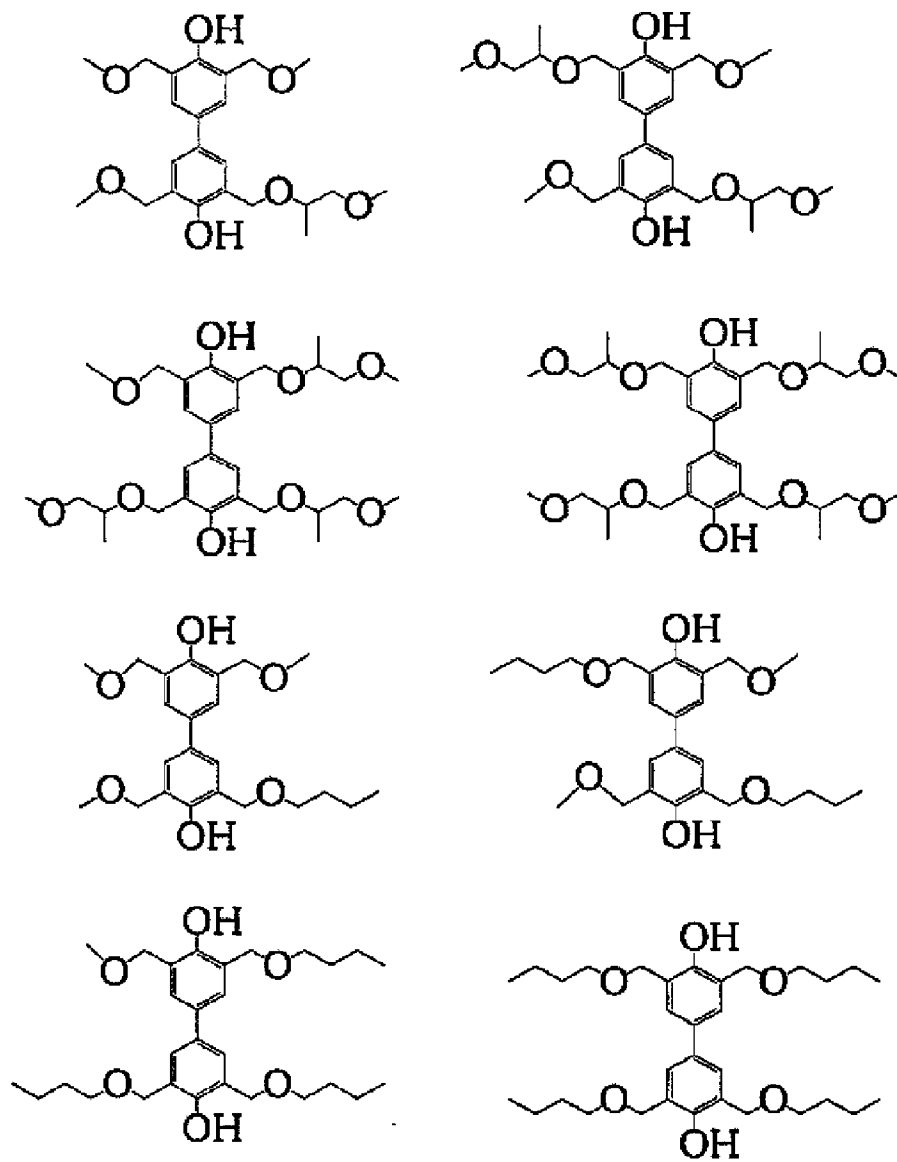
m_2 は2乃至10の整数を示す。）

Q^2 における m_2 価の有機基としては、例えば、炭素原子数1～4の m_2 価の有機基が挙げられる。

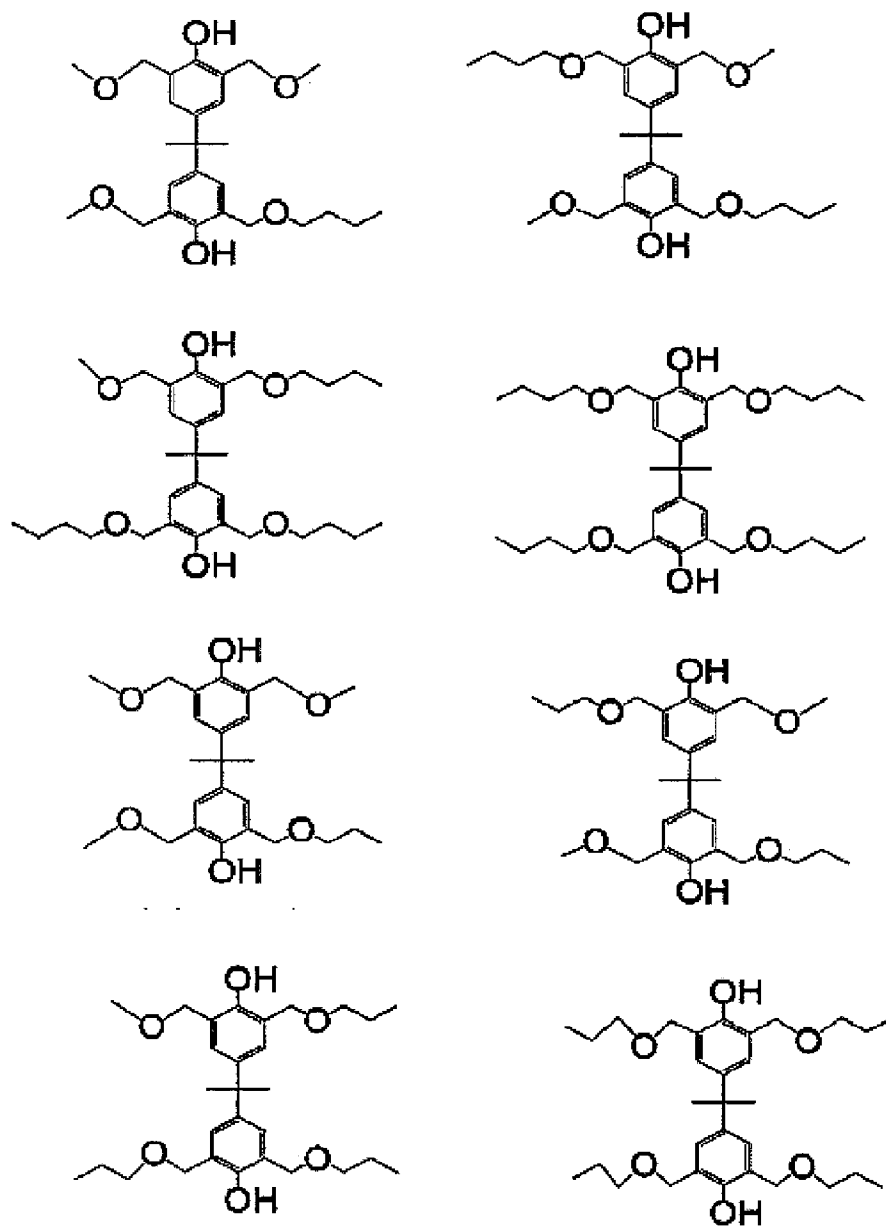
[0070] 式（G-1）又は式（G-2）で表される化合物としては、例えば、以下

の化合物が挙げられる。

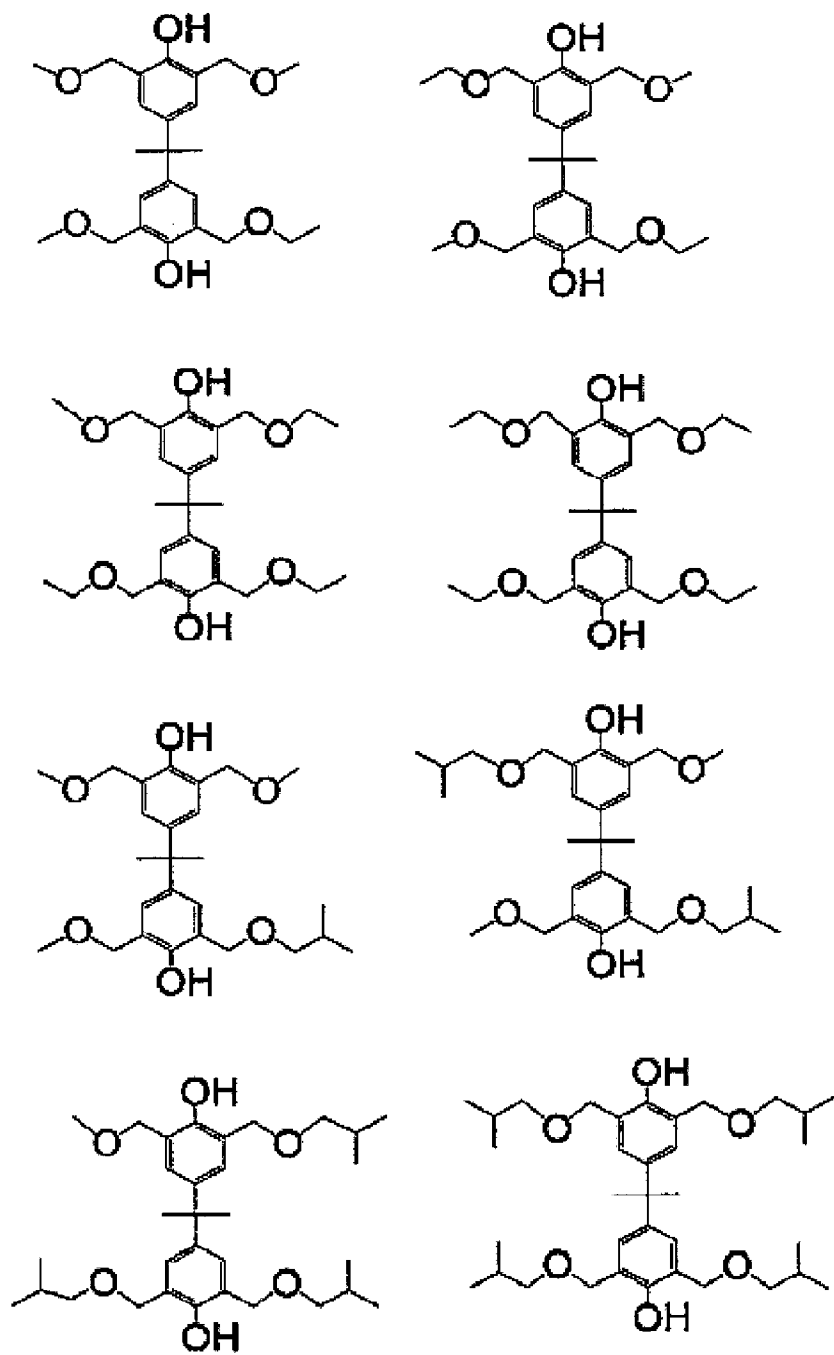
[化23]



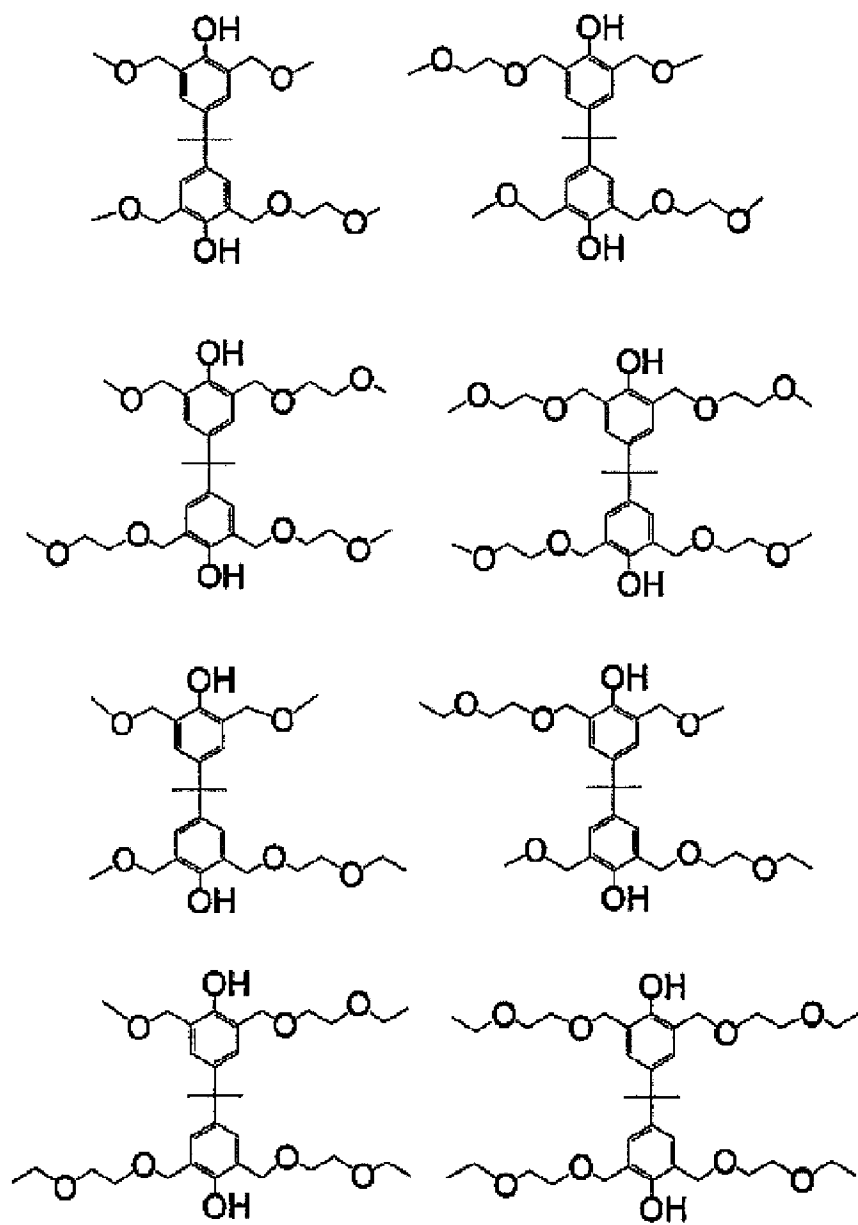
[化24]



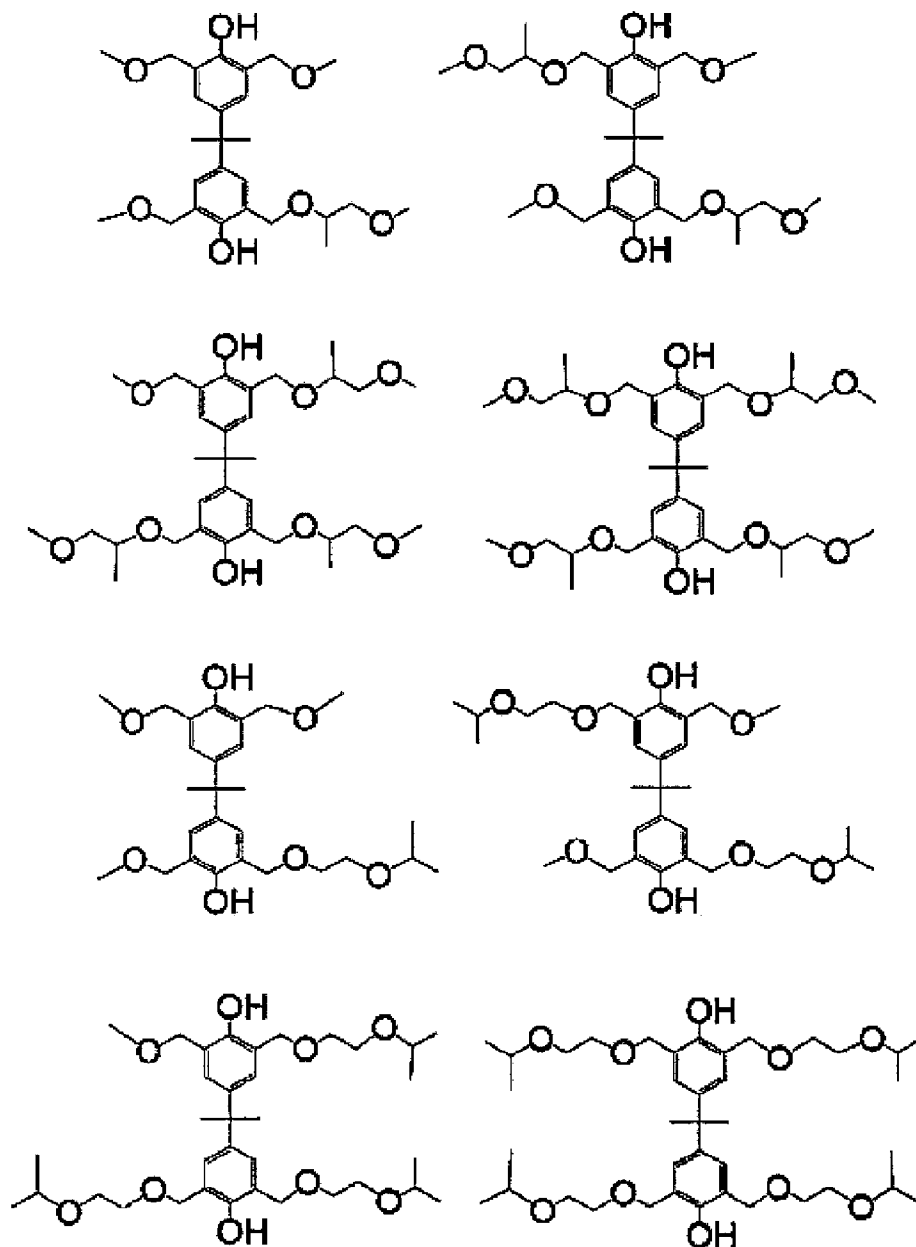
[化25]



[化26]

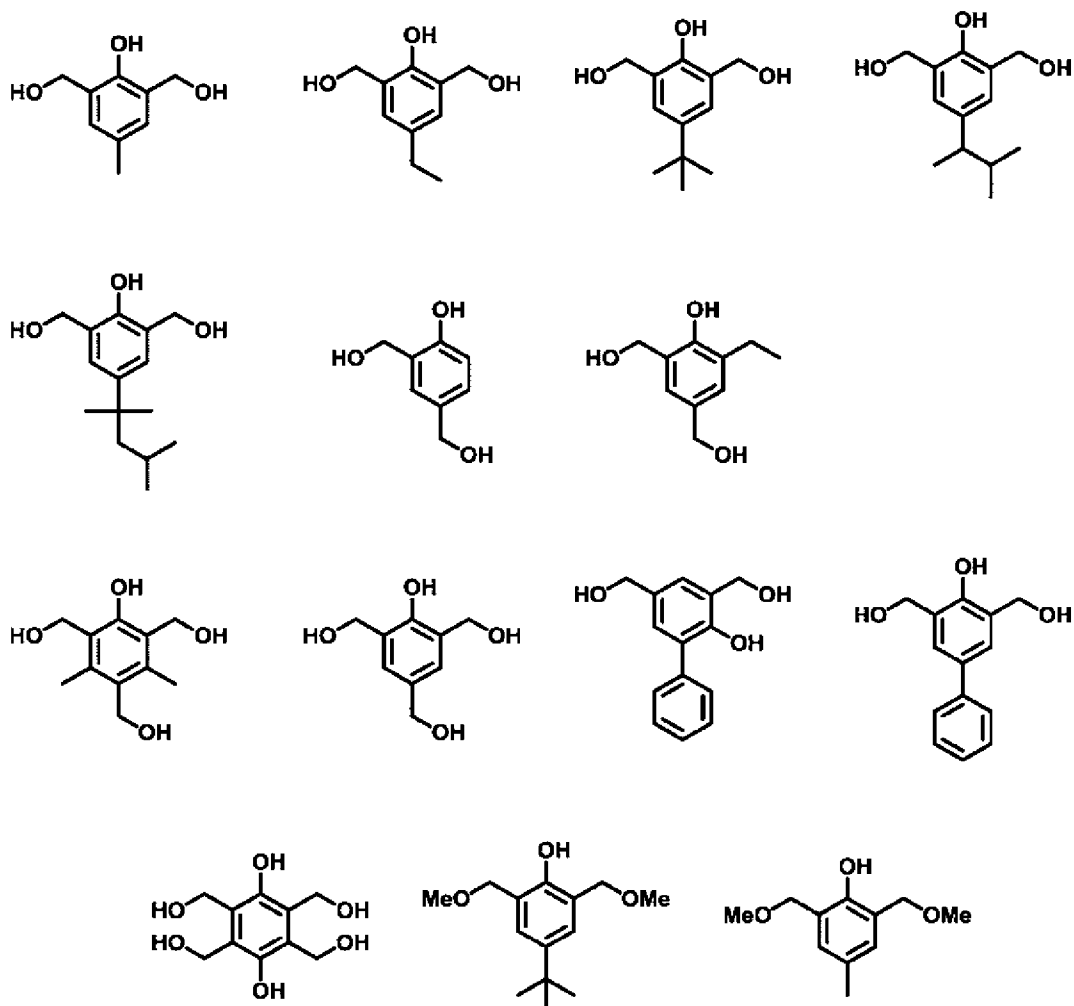


[化27]

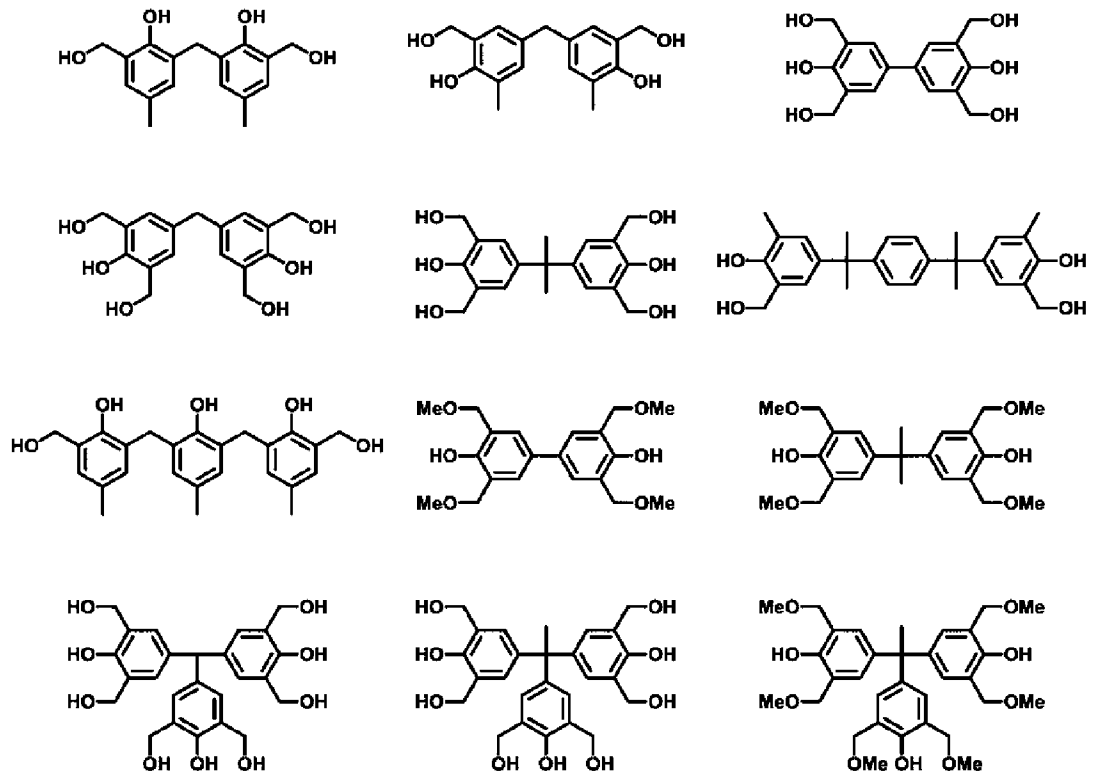


[0071] 式（G－3）又は式（G－4）で表される化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[化28]



[化29]



上記化合物は旭有機材工業（株）、本州化学工業（株）の製品として入手することができる。製品としては、例えば、旭有機材工業（株）の商品名 T MOM-BP が挙げられる。

[0072] これらの中でも、グリコールウリル化合物が好ましく、具体的にはテトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の 1 乃至 4 個がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の 1 乃至 4 個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物が好ましく、テトラメトキシメチルグリコールウリルがより好ましい。

[0073] 架橋剤（C）の分子量としては、特に制限されないが、500 以下が好ましい。

[0074] レジスト下層膜形成用組成物における架橋剤（C）の含有量としては、特に制限されないが、ノボラック樹脂（A）に対して、例えば 1 質量%～70

質量%であり、好ましくは、5質量%～60質量%である。

[0075] <硬化触媒 (D)>

レジスト下層膜形成用組成物に任意成分として含まれる硬化触媒 (D) は、熱酸発生剤、光酸発生剤何れも使用することができるが、熱酸発生剤を使用することが好ましい。

熱酸発生剤としては、例えば、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ピリジニウム-p-トルエンスルホネート (ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸)、ピリジニウムフェノールスルホン酸、ピリジニウム-p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸 (p-フェノールスルホン酸ピリジニウム塩)、ピリジニウム-トリフルオロメタンスルホン酸、サリチル酸、カンファースルホン酸、5-スルホサリチル酸、4-クロロベンゼンスルホン酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、クエン酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、N-メチルモルホリン-p-トルエンスルホン酸、N-メチルモルホリン-p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、N-メチルモルホリン-5-スルホサリチル酸等のスルホン酸化合物及びカルボン酸化合物が挙げられる。

[0076] 光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホニイミド化合物、及びジスルホニルジアゾメタン化合物等が挙げられる。

[0077] オニウム塩化合物としては、例えば、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロノルマルオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムカンファースルホネート及びビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等のヨードニウム塩化合物、及びトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート及びトリフェニルスルホ

ニウムトリフルオロメタンスルホネート等のスルホニウム塩化合物等が挙げられる。

[0078] スルホンイミド化合物としては、例えばN－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N－（ノナフルオロノルマルブタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N－（カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド及びN－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ナフタルイミド等が挙げられる。

[0079] ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p－トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2，4－ジメチルベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、及びメチルスルホニル－p－トルエンスルホニルジアゾメタン等が挙げられる。

[0080] 硬化触媒（D）は一種のみを使用することができ、または二種以上を組み合わせて使用することができる。

[0081] 硬化触媒（D）が使用される場合、当該硬化触媒（D）の含有割合は、架橋剤（C）に対し、例えば0．1質量％～50質量％であり、好ましくは、1質量％～30質量％である。

[0082] ＜その他の成分＞

レジスト下層膜形成用組成物には、ピンホールやストリーション等の発生がなく、表面むらに対する塗布性をさらに向上させるために、さらに界面活性剤を添加することができる。

[0083] 界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー

類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製、商品名）、メガファックF171、F173、R-30（DIC（株）製、商品名）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製、商品名）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（AGC（株）製、商品名）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。

これらの界面活性剤の配合量は、レジスト下層膜形成用組成物の全固形分に対して通常2.0質量%以下、好ましくは1.0質量%以下である。

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上の組合せで添加することもできる。

[0084] 本発明のレジスト下層膜形成用組成物が含む固形分、すなわち前記溶剤を除いた成分は例えば0.01質量%～10質量%である。

[0085] 本発明のレジスト下層膜形成用組成物は、好ましくは、EUV（極端紫外線）又は電子線リソグラフィー用レジスト下層膜形成用組成物である。

[0086] （レジスト下層膜）

本発明のレジスト下層は、前述したレジスト下層膜形成用組成物の硬化物である。

レジスト下層膜は、例えば、前述したレジスト下層膜形成用組成物を半導体基板上に塗布し、焼成することにより製造することができる。

- [0087] レジスト下層膜形成用組成物が塗布される半導体基板としては、例えば、シリコンウエハ、ゲルマニウムウエハ、及びヒ化ガリウム、リン化インジウム、窒化ガリウム、窒化インジウム、窒化アルミニウム等の化合物半導体ウエハが挙げられる。
- [0088] 表面に無機膜が形成された半導体基板を用いる場合、当該無機膜は、例えば、ALD（原子層堆積）法、CVD（化学気相堆積）法、反応性スパッタ法、イオンプレーティング法、真空蒸着法、スピncーティング法（スピncーティング法：SOG）により形成される。前記無機膜として、例えば、ポリシリコン膜、酸化ケイ素膜、窒化珪素膜、BPSG（Boro-Phospho Silicate Glass）膜、窒化チタン膜、窒化酸化チタン膜、タングステン膜、窒化ガリウム膜、及びヒ化ガリウム膜が挙げられる。
- [0089] このような半導体基板上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により本発明のレジスト下層膜形成用組成物を塗布する。その後、ホットプレート等の加熱手段を用いてベークすることによりレジスト下層膜を形成する。ベーク条件としては、ベーク温度100℃～400℃、ベーク時間0.3分～60分間の中から適宜、選択される。好ましくは、ベーク温度120℃～350℃、ベーク時間0.5分～30分間、より好ましくは、ベーク温度150℃～300℃、ベーク時間0.8分～10分間である。
- [0090] レジスト下層膜の膜厚としては、例えば0.001 μ m（1nm）～10 μ m、0.002 μ m（2nm）～1 μ m、0.005 μ m（5nm）～0.5 μ m（500nm）、0.001 μ m（1nm）～0.05 μ m（50nm）、0.002 μ m（2nm）～0.05 μ m（50nm）、0.003 μ m（3nm）～0.05 μ m（50nm）、0.004 μ m（4nm）～0.05 μ m（50nm）、0.005 μ m（5nm）～0.05 μ m（50nm）、0.003 μ m（3nm）～0.03 μ m（30nm）、0.003 μ m（3nm）～0.02 μ m（20nm）、0.005 μ m（5nm）～0.02 μ m（20nm）、0.005 μ m（5nm）～0.02 μ m（20nm）、0.003 μ m（3nm）～0.01 μ m（10nm）、

0.005 μm (5 nm) ~ 0.01 μm (10 nm)、0.003 μm (3 nm) ~ 0.006 μm (6 nm)、又は0.005 μm (5 nm) である。

[0091] レジスト下層膜の膜厚は、本発明の効果を好適に得る観点から、2 nm以上20 nm以下が好ましい。

[0092] 本明細書におけるレジスト下層膜の膜厚の測定方法は、以下のとおりである。

- ・測定装置名：エリプソ式膜厚測定装置RE-3100 ((株)SCREEN)

- ・SWE (単波長エリプソメータ) モード

- ・8点の算術平均 (例えば、ウエハX方向に1 cm間隔で8点測定)

[0093] (積層体)

本発明の積層体は、半導体基板と、本発明のレジスト下層膜とを備える。

半導体基板としては、例えば、前述の半導体基板が挙げられる。

レジスト下層膜は、例えば、半導体基板の上に配される。

[0094] (半導体素子の製造方法、パターン形成方法)

本発明の半導体素子の製造方法は、少なくとも以下の工程を含む。

- ・半導体基板の上に、本発明のレジスト下層膜形成用組成物を用いて、レジスト下層膜を形成する工程、及び

- ・レジスト下層膜の上に、レジスト膜を形成する工程

[0095] 本発明のパターン形成方法は、少なくとも以下の工程を含む。

- ・半導体基板の上に、本発明のレジスト下層膜形成用組成物を用いて、レジスト下層膜を形成する工程、

- ・レジスト下層膜の上に、レジスト膜を形成する工程

- ・レジスト膜に光又は電子線を照射し、次いで、レジスト膜を現像し、レジストパターンを得る工程、及び

- ・レジストパターンをマスクに用い、レジスト下層膜をエッチングする工程

[0096] 通常、レジスト下層膜の上にレジスト層が形成される。

レジスト層の膜厚としては、例えば、3,000 nm以下であり、2,000 nm以下であり、1,800 nm以下であり、1,500 nm以下であり、1,000 nm以下である。下限は100 nmであり、80 nmであり、50 nmであり、30 nmであり、20 nmであり、10 nmである。

[0097] レジスト下層膜の上に公知の方法（例えば、レジスト組成物の塗布、及び焼成）で形成されるレジスト膜としては照射に使用される光又は電子線（E B）に応答するものであれば特に限定はない。ネガ型フォトレジスト及びポジ型フォトレジストのいずれも使用できる。

なお、本明細書においてはE Bに応答するレジストもフォトレジストと称する。

フォトレジストとしては、ノボラック樹脂と1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジスト、酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤とからなる化学増幅型フォトレジスト、及び酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物と光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジスト、メタル元素を含有するレジストなどがある。例えば、J S R（株）製商品名V 1 4 6 G、シプレー社製商品名A P E X - E、住友化学（株）製商品名P A R 7 1 0、及び信越化学工業（株）製商品名A R 2 7 7 2、S E P R 4 3 0等が挙げられる。また、例えば、P r o c. S P I E, V o l. 3 9 9 9, 3 3 0 - 3 3 4 (2000)、P r o c. S P I E, V o l. 3 9 9 9, 3 5 7 - 3 6 4 (2000)、やP r o c. S P I E, V o l. 3 9 9 9, 3 6 5 - 3 7 4 (2000)に記載されているような、含フッ素原子ポリマー系フォトレジストを挙げることができる。

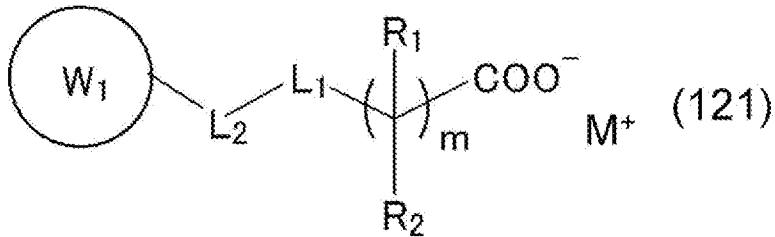
[0098] また、WO 2 0 1 9 / 1 8 8 5 9 5、WO 2 0 1 9 / 1 8 7 8 8 1、WO

2019/187803、WO2019/167737、WO2019/167725、WO2019/187445、WO2019/167419、WO2019/123842、WO2019/054282、WO2019/058945、WO2019/058890、WO2019/039290、WO2019/044259、WO2019/044231、WO2019/026549、WO2018/193954、WO2019/172054、WO2019/021975、WO2018/230334、WO2018/194123、特開2018-180525、WO2018/190088、特開2018-070596、特開2018-028090、特開2016-153409、特開2016-130240、特開2016-108325、特開2016-047920、特開2016-035570、特開2016-035567、特開2016-035565、特開2019-101417、特開2019-117373、特開2019-052294、特開2019-008280、特開2019-008279、特開2019-003176、特開2019-003175、特開2018-197853、特開2019-191298、特開2019-061217、特開2018-045152、特開2018-022039、特開2016-090441、特開2015-10878、特開2012-168279、特開2012-022261、特開2012-022258、特開2011-043749、特開2010-181857、特開2010-128369、WO2018/031896、特開2019-113855、WO2017/156388、WO2017/066319、特開2018-41099、WO2016/065120、WO2015/026482、特開2016-29498、特開2011-253185等に記載のレジスト組成物、感放射性樹脂組成物、有機金属溶液に基づいた高解像度パターンング組成物等のいわゆるレジスト組成物、金属含有レジスト組成物が使用できるが、これらに制限されない。

[0099] レジスト組成物としては、例えば、以下の組成物が挙げられる。

[0100] 酸の作用により脱離する保護基で極性基が保護された酸分解性基を有する繰り返し単位を有する樹脂A、及び、下記一般式（121）で表される化合物を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0101] [化30]



一般式（121）中、 m は、1～6の整数を表す。

R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を表す。

L_1 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、又は、 $-\text{SO}_3-$ を表す。

L_2 は、置換基を有していてもよいアルキレン基又は単結合を表す。

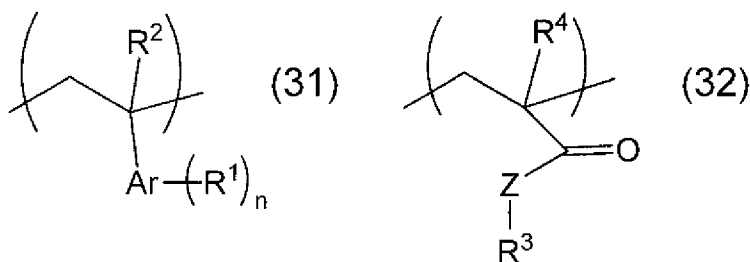
W_1 は、置換基を有していてもよい環状有機基を表す。

M^+ は、カチオンを表す。

[0102] 金属－酸素共有結合を有する化合物と、溶媒とを含有し、上記化合物を構成する金属元素が、周期表第3族～第15族の第3周期～第7周期に属する、極端紫外線又は電子線リソグラフィー用金属含有膜形成組成物。

[0103] 下記式（31）で表される第1構造単位及び下記式（32）で表され酸分解性基を含む第2構造単位を有する重合体と、酸発生剤とを含有する、感放射線性樹脂組成物。

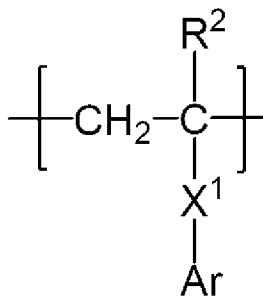
[0104] [化31]



(式(31)中、Arは、炭素原子数6～20のアレーンから(n+1)個の水素原子を除いた基である。R¹は、ヒドロキシ基、スルファニル基又は炭素原子数1～20の1価の有機基である。nは、0～11の整数である。nが2以上の場合、複数のR¹は同一又は異なる。R²は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。式(32)中、R³は、上記酸解離性基を含む炭素原子数1～20の1価の基である。Zは、単結合、酸素原子又は硫黄原子である。R⁴は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。)

[0105] 環状炭酸エステル構造を有する構造単位、下記式で表される構造単位及び酸不安定基を有する構造単位を含む樹脂(A1)と、酸発生剤とを含有するレジスト組成物。

[0106] [化32]



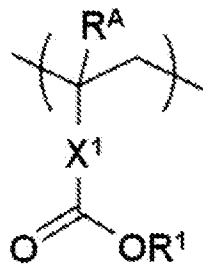
[式中、

R²は、ハロゲン原子を有してもよい炭素原子数1～6のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表し、X¹は、単結合、—CO—O—*又は—CO—NR⁴—*を表し、*は—Arとの結合手を表し、R⁴は、水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、Arは、ヒドロキシ基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる1以上の基を有してもよい炭素原子数6～20の芳香族炭化水素基を表す。]

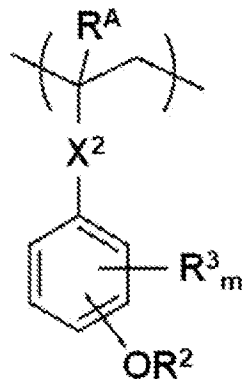
[0107] レジスト膜としては、例えば、以下が挙げられる。

[0108] 下記式(a1)で表される繰り返し単位及び／又は下記式(a2)で表される繰り返し単位と、露光によりポリマー主鎖に結合した酸を発生する繰り返し単位とを含むベース樹脂を含むレジスト膜。

[0109] [化33]



(a1)



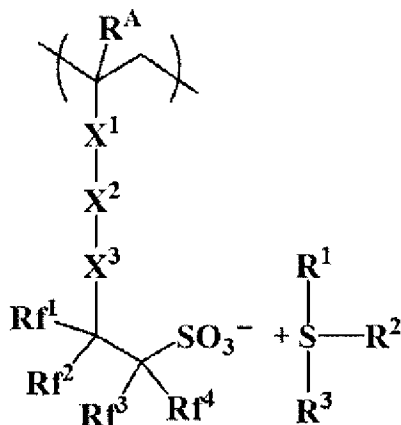
(a2)

(式 (a 1) 及び式 (a 2) 中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数4～6の3級アルキル基である。 R^3 は、それぞれ独立に、フッ素原子又はメチル基である。 m は、0～4の整数である。 X^1 は、単結合、フェニレン基若しくはナフチレン基、又はエステル結合、ラクトン環、フェニレン基及びナフチレン基から選ばれる少なくとも1種を含む炭素原子数1～12の連結基である。 X^2 は、単結合、エステル結合又はアミド結合である。)

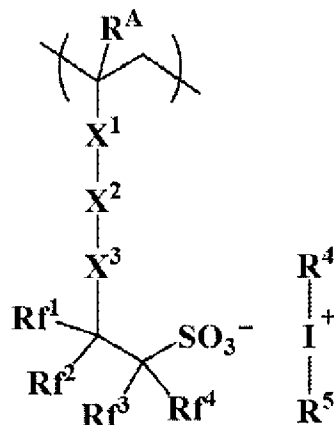
[0110] レジスト材料としては、例えば、以下が挙げられる。

[0111] 下記式 (b 1) 又は式 (b 2) で表される繰り返し単位を有するポリマーを含むレジスト材料。

[0112] [化34]



(b1)



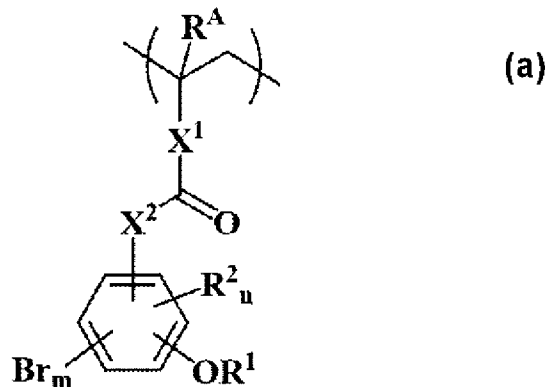
(b2)

(式 (b 1) 及び式 (b 2) 中、 R^A は、水素原子又はメチル基である。 X^1 は、単結合又はエステル基である。 X^2 は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素原子数 1 ～ 12 のアルキレン基又は炭素原子数 6 ～ 10 のアリーレン基であり、該アルキレン基を構成するメチレン基の一部が、エーテル基、エステル基又はラクトン環含有基で置換されていてもよく、また、 X^2 に含まれる少なくとも 1 つの水素原子が臭素原子で置換されている。 X^3 は、単結合、エーテル基、エステル基、又は炭素原子数 1 ～ 12 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基であり、該アルキレン基を構成するメチレン基の一部が、エーテル基又はエステル基で置換されていてもよい。 $R^{f1} \sim R^{f4}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であるが、少なくとも 1 つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基である。また、 R^{f1} 及び R^{f2} が合わさってカルボニル基を形成してもよい。 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立に、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素原子数 1 ～ 12 のアルキル基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素原子数 2 ～ 12 のアルケニル基、炭素原子数 2 ～ 12 のアルキニル基、炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、炭素原子数 7 ～ 12 のアラルキル基、又は炭素原子数 7 ～ 12 のアリールオキシアルキル基であり、これらの基の水素原子の一部又は全部が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、オキソ基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、スルトン基、スルホン基又はスルホニウム塩含有基で置換されていてもよく、これらの基を構成するメチレン基の一部が、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カーボネート基又はスルホン酸エステル基で置換されていてもよい。また、 R^1 と R^2 とが結合して、これらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。)

[0113] 下記式 (a) で表される繰り返し単位を含むポリマーを含むベース樹脂を含むレジスト材料。

[0114]

[化35]



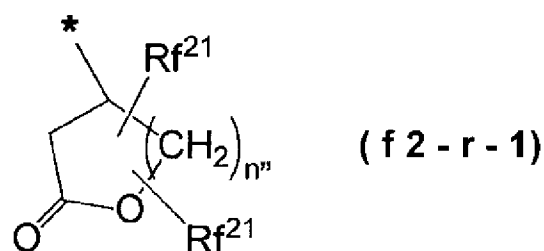
(式 (a) 中、 R^A は、水素原子又はメチル基である。 R^1 は、水素原子又は酸不安定基である。 R^2 は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基、又は臭素以外のハロゲン原子である。 X^1 は、単結合若しくはフェニレン基、又はエステル基若しくはラクトン環を含んでもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素原子数 1 ～ 12 のアルキレン基である。 X^2 は、 $-O-$ 、 $-O-CH_2-$ 又は $-NH-$ である。 m は、1 ～ 4 の整数である。 u は、0 ～ 3 の整数である。ただし、 $m + u$ は、1 ～ 4 の整数である。)

[0115] 露光により酸を発生し、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化するレジスト組成物であって、

酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する基材成分 (A) 及びアルカリ現像液に対して分解性を示すフッ素添加剤成分 (F) を含有し、

前記フッ素添加剤成分 (F) は、塩基解離性基を含む構成単位 (f 1) と、下記一般式 (f 2 - r - 1) で表される基を含む構成単位 (f 2) と、を有するフッ素樹脂成分 (F 1) を含有する、レジスト組成物。

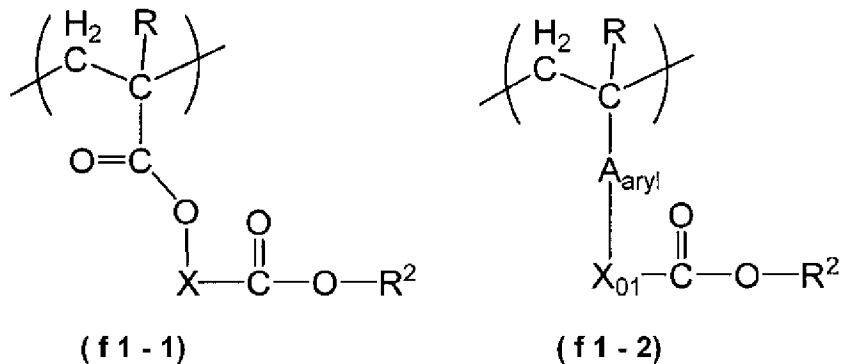
[0116] [化36]



[式 (f 2 - r - 1) 中、 $R^{f 2'1}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基又はシアノ基である。 n'' は、0～2の整数である。＊は結合手である。]

[0117] 前記構成単位 (f 1) は、下記一般式 (f 1 - 1) で表される構成単位、又は下記一般式 (f 1 - 2) で表される構成単位を含む。

[0118] [化37]



[式 (f 1 - 1)、(f 1 - 2) 中、R は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数 1～5 のアルキル基又は炭素原子数 1～5 のハロゲン化アルキル基である。X は、酸解離性部位を有さない 2 価の連結基である。A_{aryl} は、置換基を有していてもよい 2 価の芳香族環式基である。X₀₁ は、単結合又は 2 価の連結基である。R² は、それぞれ独立に、フッ素原子を有する有機基である。]

[0119] コーティング、コーティング溶液、及びコーティング組成物としては、例えば、以下が挙げられる。

[0120] 金属炭素結合および／または金属カルボキシラート結合により有機配位子を有する金属オキソ-ヒドロキソネットワークを含むコーティング。

[0121] 無機オキソ／ヒドロキソベースの組成物。

[0122] コーティング溶液であって、有機溶媒；第一の有機金属組成物であって、式 $R_z S n O_{(2 - (z/2) - (x/2))} (OH)_x$ (ここで、 $0 < z \leq 2$ および $0 < (z + x) \leq 4$ である)、式 $R'_n S n X_{4-n}$ (ここで、 $n = 1$ または 2 である)、またはそれらの混合物によって表され、ここで、R および R' が、独立

して、1～31個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、およびXが、 S_n に対する加水分解性結合を有する配位子またはそれらの組合せである、第一の有機金属組成物；および加水分解性の金属化合物であって、式 MX'_v （ここで、Mが、元素周期表の第2～16族から選択される金属であり、 $v=2\sim6$ の数であり、およびX'が、加水分解性のM-X結合を有する配位子またはそれらの組合せである）によって表される、加水分解性の金属化合物を含む、コーティング溶液。

[0123] 有機溶媒と、式 $RS_nO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ （式中、 $0<x<3$ ）で表される第1の有機金属化合物とを含むコーティング溶液であって、前記溶液中に約0.0025M～約1.5Mのスズが含まれ、Rが3～31個の炭素原子を有するアルキル基またはシクロアルキル基であり、前記アルキル基またはシクロアルキル基が第2級または第3級炭素原子においてスズに結合された、コーティング溶液。

[0124] 水と、金属亜酸化物陽イオンと、多原子無機陰イオンと、過酸化物基を含んで成る感放射線リガンドとの混合物を含んで成る無機パターン形成前駆体水溶液。

[0125] 光又は電子線の照射は、例えば、所定のパターンを形成するためのマスク（レチクル）を通して行われる。例えば、i線、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV（極端紫外線）またはEB（電子線）が使用される。本発明のレジスト下層膜形成用組成物は、EB（電子線）又はEUV（極端紫外線：13.5nm）照射用に適用されることが好ましく、EUV（極端紫外線）露光用に適用されることがより好ましい。

電子線の照射エネルギー及び光の露光量としては、特に制限されない。

[0126] 光又は電子線の照射後であって現像の前に、ベーク（PEB：Post Exposure Bake）を行ってもよい。

ベーク温度としては、特に制限されないが、60℃～150℃が好ましく、70℃～120℃がより好ましく、75℃～110℃が特に好ましい。

ベーク時間としては、特に制限されないが、1秒間～10分間が好ましく

、10秒間～5分間がより好ましく、30秒間～3分間が特に好ましい。

[0127] 現像には、例えば、アルカリ現像液が用いられる。

現像温度としては、例えば、5℃～50℃が挙げられる。

現像時間としては、例えば、10秒間～300秒間が挙げられる。

アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。さらに、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの中で好ましい現像液は第四級アンモニウム塩の水溶液、さらに好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液及びコリンの水溶液である。さらに、これらの現像液に界面活性剤などを加えることもできる。アルカリ現像液に代えて、酢酸ブチル等の有機溶媒で現像を行い、フォトレジストのアルカリ溶解速度が向上していない部分を現像する方法を用いることもできる。

[0128] 次いで、形成したレジストパターンをマスクとして、レジスト下層膜をエッチングする。エッチングは、ドライエッチングであってもよし、ウェットエッチングであってもよいが、ドライエッチングであることが好ましい。

用いた半導体基板の表面に前記無機膜が形成されている場合、その無機膜の表面を露出させ、用いた半導体基板の表面に前記無機膜が形成されていない場合、その半導体基板の表面を露出させる。その後半導体基板を公知の方法（ドライエッチング法等）により半導体基板を加工する工程を経て、半導体素子が製造できる。

実施例

[0129] 次に合成例、実施例を挙げ本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0130] 下記合成例 1 乃至合成例 4 及び比較合成例 1 に示すポリマーの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPC と略称する）による測定結果である。測定には東ソー株式会社製 GPC 装置を用い、測定条件等は次のとおりである。

- ・ GPC カラム：Shodex GF-710HQ、Shodex GF-510HQ、Shodex GF-310HQ〔登録商標〕（昭和電工（株））

- ・ カラム温度：40℃

- ・ 流量：0.6 ml/min

- ・ 溶離液：N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）

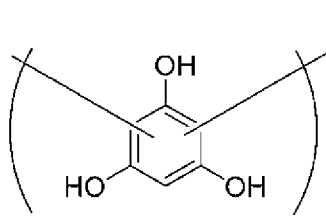
- ・ 標準試料：ポリスチレン（東ソー株式会社）

[0131] <合成例 1>

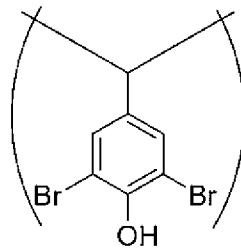
フロログルシノール（東京化成工業（株）製）3.00 g、3,5-ジブromo-4-ヒドロキシベンズアルデヒド（東京化成工業（株）製）6.61 g、及び p-トルエンスルホン酸（みどり化学（株）製）0.04 g を、反応容器中のプロピレングリコールモノメチルエーテル 22.5 g に加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、90℃で24時間反応させ、ポリマー溶液を得た。当該ポリマー溶液は、室温に冷却しても白濁等を生じることはなく、プロピレングリコールモノメチルエーテルに対する溶解性は良好である。GPC 分析を行ったところ、得られた溶液中のポリマーは標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量 3000 であった。本合成例で得られたポリマーは、下記式（1a）、（1b）で表される構造単位を有する。

[0132]

[化38]



(1a)

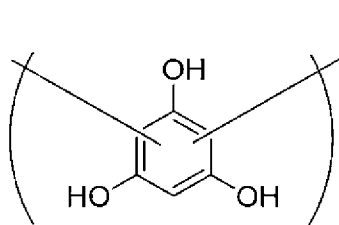


(1b)

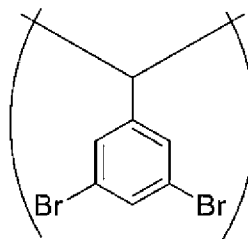
[0133] <合成例 2>

フロログルシノール（東京化成工業（株）製）2.00g、3,5-ジブロモベンズアルデヒド（東京化成工業（株）製）4.19g、及びp-トルエンスルホン酸（みどり化学（株）製）0.03gを、反応容器中のプロピレングリコールモノメチルエーテル14.5gに加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、90℃で24時間反応させ、ポリマー溶液を得た。当該ポリマー溶液は、室温に冷却しても白濁等を生じることはなく、プロピレングリコールモノメチルエーテルに対する溶解性は良好である。GPC分析を行ったところ、得られた溶液中のポリマーは標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量3000であった。本合成例で得られたポリマーは、下記式（1a）、（2b）で表される構造単位を有する。

[0134] [化39]



(1a)



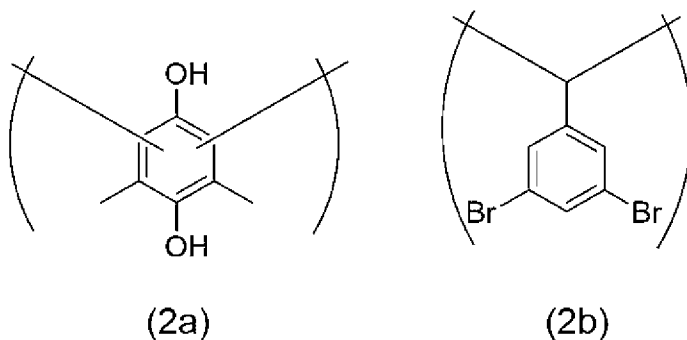
(2b)

[0135] <合成例 3>

2,6-ジメチルヒドロキノン（東京化成工業（株）製）2.00g、3,5-ジブロモベンズアルデヒド（東京化成工業（株）製）3.82g、及び

p-トルエンスルホン酸（みどり化学（株）製）0.12gを、反応容器中のプロピレングリコールモノメチルエーテル13.9gに加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、90℃で24時間反応させ、ポリマー溶液を得た。当該ポリマー溶液は、室温に冷却しても白濁等を生じることはなく、プロピレングリコールモノメチルエーテルに対する溶解性は良好である。GPC分析を行ったところ、得られた溶液中のポリマーは標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量1000であった。本合成例で得られたポリマーは、下記式（2a）、（2b）で表される構造単位を有する。

[0136] [化40]

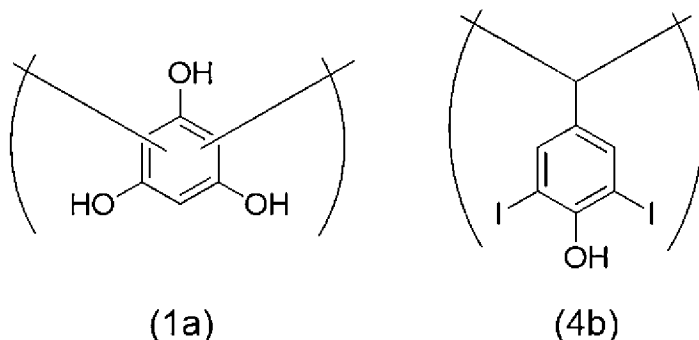


[0137] <合成例4>

フロログルシノール（東京化成工業（株）製）3.00g、3,5-ジオードー4-ヒドロキシベンズアルデヒド（東京化成工業（株）製）8.90g、及びp-トルエンスルホン酸（みどり化学（株）製）0.05gを、反応容器中のプロピレングリコールモノメチルエーテル27.9gに加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、90℃で24時間反応させ、ポリマー溶液を得た。当該ポリマー溶液は、室温に冷却しても白濁等を生じることはなく、プロピレングリコールモノメチルエーテルに対する溶解性は良好である。GPC分析を行ったところ、得られた溶液中のポリマーは標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量9000であった。本合成例で得られたポリマーは、下記式（1a）、（4b）で表される構造単位を有する。

[0138]

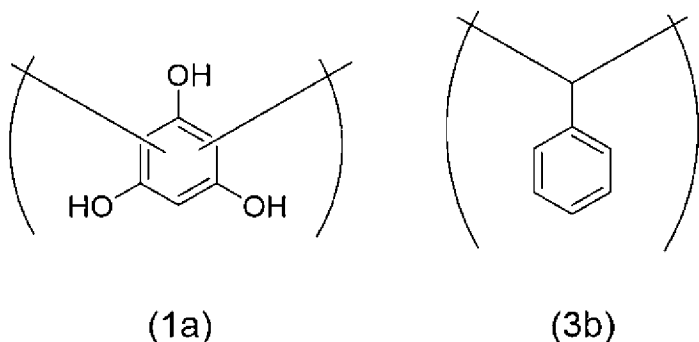
[化41]



[0139] <比較合成例 1>

フロログルシノール（東京化成工業（株）製）5.00 g、及びベンズアルデヒド（東京化成工業（株）製）4.21 gを、反応容器中のプロピレングリコールモノメチルエーテル22.5 gに加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、90℃で24時間反応させ、ポリマー溶液を得た。当該ポリマー溶液は、室温に冷却しても白濁等を生じることはなく、プロピレングリコールモノメチルエーテルに対する溶解性は良好である。GPC分析を行ったところ、得られた溶液中のポリマーは標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量4000であった。本合成例で得られたポリマーは、下記式（1a）、（3b）で表される構造単位を有する。

[0140] [化42]



[0141] （実施例、比較例）

上記合成例1～4、及び比較合成例1で得られたポリマー、架橋剤、硬化触媒、及び溶媒を表1に示す割合で混合し、0.1 μmのフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによって、レジスト下層膜形成用組成物をそれぞれ

調製した。各添加量は質量部で示し、溶剤は組成比で示した。

表 1 中の略号は以下のとおりである。

- ・ P L : テトラメトキシメチルグリコールウリル
- ・ P y - P S A : ピリジニウム-p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸
- ・ P G M E A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
- ・ P G M E : プロピレングリコールモノメチルエーテル

[0142] [表1]

		ホリマー	架橋剤	硬化触媒	溶媒組成	
実施例 1	種類	合成例 1	PL	Py-PSA	PGME	PGMEA
	(質量部)	0.157	0.039	0.004	88.97	9.98
実施例 2	種類	合成例 2	PL	Py-PSA	PGME	PGMEA
	(質量部)	0.157	0.039	0.004	88.97	9.98
実施例 3	種類	合成例 3	PL	Py-PSA	PGME	PGMEA
	(質量部)	0.157	0.039	0.004	88.97	9.98
実施例 4	種類	合成例 4	PL	Py-PSA	PGME	PGMEA
	(質量部)	0.157	0.039	0.004	88.97	9.98
比較例 1	種類	比較合成例 1	PL	Py-PSA	PGME	PGMEA
	(質量部)	0.157	0.039	0.004	88.97	9.98

[0143] (フォトレジスト溶剤への溶出試験)

実施例 1 ～ 4、及び比較例 1 のレジスト下層膜形成用組成物の各々を、スピナーを用いてシリコンウェハー上に塗布した。そのシリコンウェハーを、ホットプレート上で 205℃で 60 秒間ベークし、膜厚 5 nm のレジスト下層膜を得た。これらのレジスト下層膜をフォトレジストに使用する溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノメチルエーテル＝70／30（質量比）の混合溶液に浸漬し、膜厚変化が 5 Å 以下である場合に「良」、5 Å 以上である場合に「不良」として、その結果を表 2 に示す。

[0144]

[表2]

	溶出試験
実施例1	良
実施例2	良
実施例3	良
実施例4	良
比較例1	良

[0145] (レジストパターンニング評価)

〔電子線描画装置によるレジストパターンの形成試験〕

実施例1～2、及び4、並びに比較例1のレジスト下層膜形成用組成物の各々を、スピナーを用いてシリコンウェハー上に塗布した。そのシリコンウェハーを、ホットプレート上で205℃で60秒間ベークし、膜厚5nmのレジスト下層膜を得た。そのレジスト下層膜上に、EUV用ポジ型レジスト溶液をスピコートし、130℃で60秒間加熱し、EUVレジスト膜を形成した。そのレジスト膜に対し、電子線描画装置(ELS-G130)を用い、所定の条件で露光した。露光後、100℃で60秒間ベーク(PEB)を行い、クーリングプレート上で室温まで冷却し、フォトリソスト用現像液として2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(東京応化工業(株)製、商品名NMD-3)を用いて30秒間パドル現像を行った。ホールサイズが16nm～26nmのレジストパターンを形成した。レジストパターンの測長には走査型電子顕微鏡((株)日立ハイテクノロジーズ製、CG4100)を用いた。

このようにして得られたフォトリソストパターンについて、23nmのコンタクトホール(C/H)の形成可否で評価を行った。ハロゲン原子を有する実施例1及び2の場合で23nmC/Hパターン形成を確認した。また23nmコンタクトホールを形成した電荷量を最適照射エネルギーとし、比較例1を1.00とした時の照射エネルギー($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)を表3に示す。実施例1～2、及び4では比較例1と比較して最適照射エネルギーの低減が確

認められた。

[0146] [表3]

	最適照射エネルギー (比較例 1 (1.00) との比較)
実施例1	0.93
実施例2	0.98
実施例4	0.95
比較例1	1.00

[0147] (エッチング速度の測定)

実施例1～4、及び比較例1で調製したレジスト下層膜形成用組成物をそれぞれ用い、上記と同様の方法によって、シリコンウエハー上に膜厚5 nmのレジスト下層膜を形成した。そして、これらのレジスト下層膜のドライエッチング速度を、RIE-10NR (サムコ (株) 製) を用い、エッチングガスとして CF_4 を使用した条件下で測定した。比較例1のドライエッチング速度を1.00としたときの、前記各レジスト下層膜のドライエッチング速度を算出した。その結果を“相対ドライエッチング速度”として表4に示す。実施例1～4では比較例1と比較してエッチング速度の向上が確認された。以上の結果から、ハロゲン基を導入することで、エッチング速度の向上が可能である。

[0148] [表4]

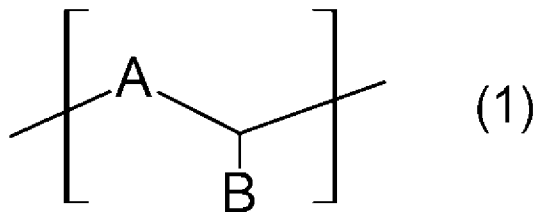
	相対ドライエッチング速度 (比較例 1 (1.00) との比較)
実施例1	1.73
実施例2	1.71
実施例3	1.62
実施例4	2.01
比較例1	1.00

請求の範囲

[請求項1] フェノール性ヒドロキシ基と、芳香族炭化水素環に直接結合したハロゲン原子とを有するノボラック樹脂（A）、及び溶剤（B）を含む、レジスト下層膜形成用組成物。

[請求項2] 前記ノボラック樹脂（A）が、下記式（1）で表される繰り返し単位を有する、請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化1]

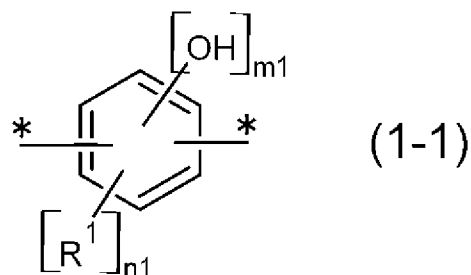


（式（1）中、Aは、フェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族炭化水素環（前記芳香族炭化水素環は、置換基を有していてもよい。）を表す。

Bは、臭素原子及びヨウ素原子の少なくともいずれかが直接結合した芳香族炭化水素基（前記芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。）を表す。）

[請求項3] 前記式（1）中のAが、下記式（1-1）で表される、請求項2に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化2]



（式（1-1）中、m1は、1～4の整数を表す。

n1は、0～3の整数を表す。

n1 + m1は、4以下である。

R^1 は、炭素原子数1～6のアルキル基、又は炭素原子数1～6のアルコキシ基を表す。

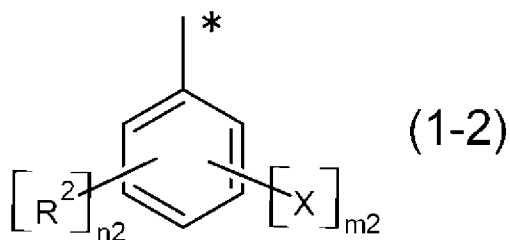
n_1 が、2以上のとき、2つ以上の R^1 は同じであってもよいし、異なってもよい。

*は、結合手を表す。)

[請求項4] 前記式(1)中のAが、置換されていてもよいフロログルシノールに由来する、請求項2に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項5] 前記式(1)中のBが、下記式(1-2)で表される、請求項2に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化3]



(式(1-2)中、 m_2 は、1～5の整数を表す。

n_2 は、0～4の整数を表す。

$n_2 + m_2$ は、5以下である。

Xは、臭素原子又はヨウ素原子を表す。

R^2 は、ヒドロキシ基、炭素原子数1～6のアルキル基、又は炭素原子数1～6のアルコキシ基を表す。

n_2 が、2以上のとき、2つ以上の R^2 は同じであってもよいし、異なってもよい。

m_2 が、2以上のとき、2つ以上のXは同じであってもよいし、異なってもよい。

*は、結合手を表す。)

[請求項6] 前記芳香族炭化水素環に直接結合したハロゲン原子におけるハロゲン原子が、臭素原子である、請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

- [請求項7] 架橋剤（C）を更に含む、請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。
- [請求項8] UV又は電子線リソグラフィー用レジスト下層膜形成用組成物である、請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。
- [請求項9] 請求項1から8のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物の硬化物である、レジスト下層膜。
- [請求項10] 膜厚が2 nm以上、20 nm以下である、請求項9に記載のレジスト下層膜。
- [請求項11] 半導体基板と、
請求項9に記載のレジスト下層膜と、
を備える積層体。
- [請求項12] 半導体基板の上に、請求項1から8のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いて、レジスト下層膜を形成する工程と、
前記レジスト下層膜の上に、レジスト膜を形成する工程と、
を含む、半導体素子の製造方法。
- [請求項13] 半導体基板の上に、請求項1から8のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いて、レジスト下層膜を形成する工程と、
前記レジスト下層膜の上に、レジスト膜を形成する工程と、
前記レジスト膜に光又は電子線を照射し、次いで、前記レジスト膜を現像し、レジストパターンを得る工程と、
前記レジストパターンをマスクに用い、前記レジスト下層膜をエッチングする工程と、
を含む、パターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/011894

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G03F 7/11 (2006.01)i; C08G 8/04 (2006.01)i; H01L 21/027 (2006.01)i FI: G03F7/11 503; C08G8/04; H01L21/30 573 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F7/11; C08G8/04; H01L21/027 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2008/105266 A1 (NISSAN CHEMICAL IND LTD.) 04 September 2008 (2008-09-04) examples 6, 8, 13-14, 20, 22, 27-36	1, 6-13 2-5
X A	JP 2017-102420 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 08 June 2017 (2017-06-08) paragraph [0119], examples 1-1, 1-3, 1-7, 1-8, 1-13, 2-1, 2-3, 2-7, 2-8, 2-13	1, 7-13 2-6
E, X E, A	WO 2024/070786 A1 (JSR CORPORATION) 04 April 2024 (2024-04-04) paragraph [0036], examples 1-26, 2-26	1-3, 5-13 4
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 04 June 2024		Date of mailing of the international search report 18 June 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/011894

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2008/105266	A1	04 September 2008	US 2010/0081081 A1	
				examples 6, 8, 13-14, 20, 22, 27-36	
				EP 2120095 A1	
				CN 101622580 A	
				KR 10-2010-0015316 A	
JP	2017-102420	A	08 June 2017	TW 200900864 A	
				US 2016/0342088 A1	
				paragraph [0104], examples 1-1, 1-3, 1-7, 1-8, 1-13, 2-1, 2-3, 2-7, 2-8, 2-13	
				KR 10-2016-0135669 A	
				TW 201704277 A	
WO	2024/070786	A1	04 April 2024	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

G03F 7/11(2006.01)i; C08G 8/04(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i

FI: G03F7/11 503; C08G8/04; H01L21/30 573

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

G03F7/11; C08G8/04; H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報1922-1996年

日本国公開実用新案公報1971-2024年

日本国実用新案登録公報1996-2024年

日本国登録実用新案公報1994-2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2008/105266 A1（日産化学工業株式会社）04.09.2008（2008-09-04） 実施例6，8，13-14，20，22，27-36	1,6-13
A		2-5
X	JP 2017-102420 A（信越化学工業株式会社）08.06.2017（2017-06-08） [0119]，実施例1-1，1-3，1-7，1-8，1-13，2-1，2-3，2-7，2-8，2-13	1,7-13
A		2-6
E, X	WO 2024/070786 A1（JSR株式会社）04.04.2024（2024-04-04） [0036]，実施例1-26，2-26	1-3,5-13
E, A		4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.06.2024

国際調査報告の発送日

18.06.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

塚田 剛士 2C 8359

電話番号 03-3581-1101 内線 3221

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/011894

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2008/105266	A1	04.09.2008	US 2010/0081081 A1 Examples 6, 8, 13-14, 20, 22, 27-36 EP 2120095 A1 CN 101622580 A KR 10-2010-0015316 A TW 200900864 A	
JP	2017-102420	A	08.06.2017	US 2016/0342088 A1 [0104], Examples 1-1, 1-3, 1-7, 1-8, 1-13, 2-1, 2-3, 2-7, 2-8, 2-13 KR 10-2016-0135669 A TW 201704277 A	
WO	2024/070786	A1	04.04.2024	(ファミリーなし)	