

(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
2016 年 12 月 29 日(29.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/208518 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
G03F 7/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/068191
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 17 日(17.06.2016)
- (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 2015-125183 2015 年 6 月 22 日(22.06.2015) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社(JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 成瀬 真吾(NARUSE Shingo); 〒1058640
東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式
会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 天野 一規(AMANO Kazunori); 〒6500025
兵庫県神戸市中央区相生町 1 丁目 1 番 18 号
富士興業西元町ビル 6 階 天野特許事務所内
Hyogo (JP).

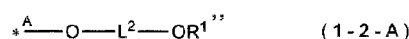
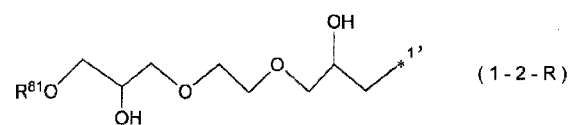
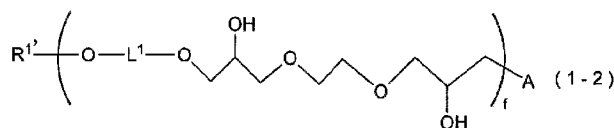
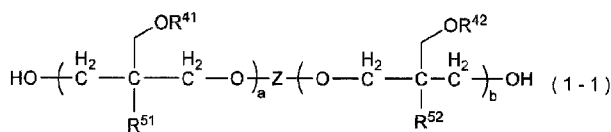
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, 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,
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, RESIST UNDERLAYER FILM AND METHOD FOR PRODUCING PATTERNED SUBSTRATE

(54) 発明の名称: レジスト下層膜形成用組成物、レジスト下層膜及びパターンニングされた基板の製造方法



(57) Abstract: The present invention is a composition for forming a resist underlayer film, which contains: a first compound represented by formula (1-1) or formula (1-2); a second compound other than the first compound, which has an aromatic ring; and a solvent. In formula (1-1), each of R⁴¹ and R⁴² represents a hydrogen atom or a fluorinated alkyl group; each of R⁵¹ and R⁵² represents a monovalent hydrocarbon group having 1-20 carbon atoms; and Z represents a divalent linking group containing no fluorine atom. In formula (1-2), L¹ represents a divalent linking group containing no fluorine atom; R^{1'} represents a hydrogen atom, a fluorinated alkyl group or a group represented by formula (1-2-R); and A represents a hydroxy group, a fluorinated alkoxy group or a group represented by formula (1-2-A). In formula (1-2-R), R⁶¹ represents a hydrogen atom or a fluorinated alkyl group. In formula (1-2-A), L² represents a divalent linking group containing no fluorine atom; and R^{1''} represents a hydrogen atom or a fluorinated alkyl group.

(57) 要約: 本発明は、下記式 (1-1) 又は下記式 (1-2) で表される第 1 化合物と、上記第 1 化合物以外の芳香環を有する第 2 化合物と、溶媒とを含有するレジスト下層膜形成用組成物である。下記式 (1-1) 中、R

[続葉有]



⁴¹及びR⁴²は、水素原子又はフッ素化アルキル基である。R⁵¹及びR⁵²は、炭素数1～20の1価の炭化水素基である。Zは、フッ素原子を含まない2価の連結基である。下記式(1-2)中、L¹は、フッ素原子を含まない2価の連結基である。R¹¹は、水素原子、フッ素化アルキル基又は下記式(1-2-R)で表される基である。Aは、ヒドロキシ基、フッ素化アルコキシ基又は下記式(1-2-A)で表される基である。下記式(1-2-R)中、R⁸¹は、水素原子又はフッ素化アルキル基である。下記式(1-2-A)中、L²は、フッ素原子を含まない2価の連結基である。R¹²は、水素原子又はフッ素化アルキル基である。

明 細 書

発明の名称：

レジスト下層膜形成用組成物、レジスト下層膜及びパターニングされた基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、レジスト下層膜形成用組成物、レジスト下層膜及びパターニングされた基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造にあっては、高い集積度を得るために多層レジストプロセスが用いられている。このプロセスでは、まず基板の一方の面側にレジスト下層膜形成用組成物を塗布してレジスト下層膜を形成し、このレジスト下層膜の基板とは反対の面側にレジスト組成物を塗布してレジスト膜を形成する。次に、マスクパターン等を介してこのレジスト膜を露光し、現像液で現像することによりレジストパターンを形成する。次いで、このレジストパターンをマスクとしてレジスト下層膜をドライエッチングし、得られたレジスト下層膜パターンをマスクとしてさらに基板をエッチングすることで、基板に所望のパターンを形成し、パターニングされた基板を得ることができる。

[0003] 最近では、複数種のトレンチ、特に互いに異なるアスペクト比を有するトレンチを有する基板にパターンを形成する場合が増えてきている。この場合、レジスト下層膜形成用組成物には、これらのトレンチを十分に埋め込んだものであると共に、高い平坦性を有するレジスト下層膜を形成できることが要求される。

[0004] また、レジスト下層膜形成用組成物には、基板上に均一に塗布できることが求められると共に、特に多層レジストプロセスにおいてレジスト下層膜上にシリコン含有膜等の中間層を形成する場合には、形成されるレジスト下層膜は、その表面にポリシロキサン組成物等を均一に塗布でき、表面塗布性に

優れることも求められる。

[0005] これらの要求に対し、レジスト下層膜形成用組成物に含有される重合体等の構造や含まれる官能基について種々の検討が行われている（特開 2004-177668 号公報参照）。しかし、上記従来のレジスト下層膜形成用組成物では、これらの要求を十分満たすことはできていない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開 2004-177668 号公報

発明の概要

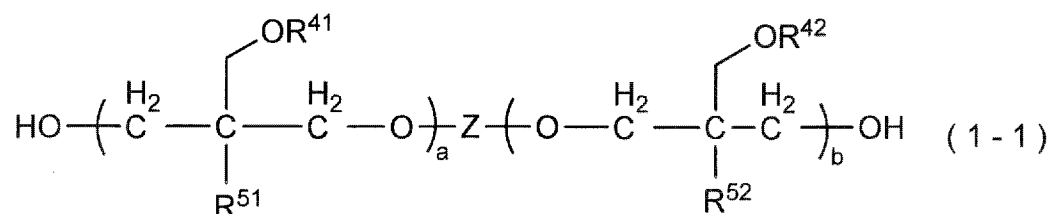
発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、平坦性及び表面塗布性に優れるレジスト下層膜を形成できるレジスト下層膜形成用組成物、レジスト下層膜並びにパターニングされた基板の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するためになされた発明は、下記式（1-1）又は下記式（1-2）で表される第1化合物（以下、「[A]化合物」ともいう）と、上記[A]化合物以外の芳香環を有する第2化合物（以下、「[B]化合物」ともいう）と、溶媒（以下、「[C]溶媒」ともいう）とを含有するレジスト下層膜形成用組成物である。

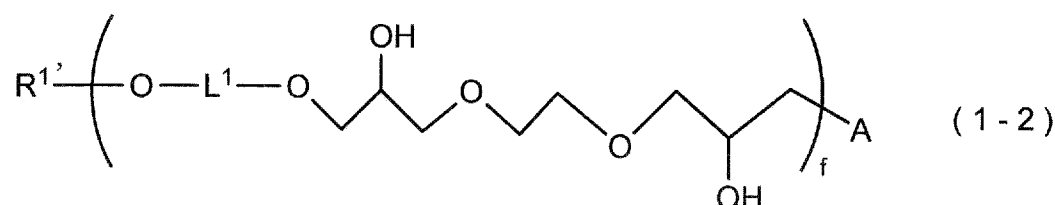
[化1]



（式（1-1）中、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立して、水素原子又はフッ素化アルキル基である。 R^{51} 及び R^{52} は、それぞれ独立して、炭素数1～2

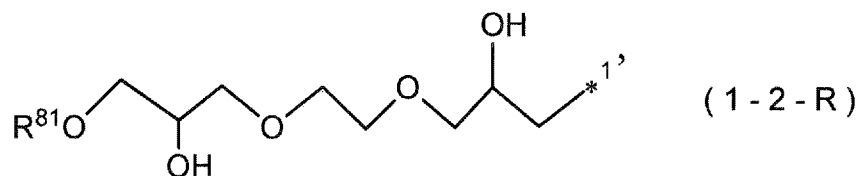
0の1価の炭化水素基である。Zは、2価の連結基である。a及びbは、それぞれ独立して、1～100の整数である。R⁴¹、R⁴²、R⁵¹及びR⁵²がそれぞれ複数の場合、複数のR⁴¹は同一でも異なってもよく、複数のR⁴²は同一でも異なってもよく、複数のR⁵¹は同一でも異なってもよく、複数のR⁵²は同一でも異なってもよい。)

[化2]



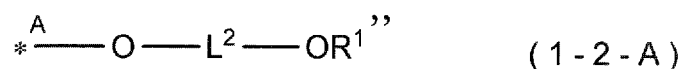
(式(1-2)中、L¹は、2価の連結基である。R^{1'}は、水素原子、フッ素化アルキル基又は下記式(1-2-R)で表される基である。Aは、ヒドロキシ基、フッ素化アルコキシ基又は下記式(1-2-A)で表される基である。fは、1～100の整数である。)

[化3]



(式(1-2-R)中、R⁸¹は、水素原子又はフッ素化アルキル基である。
*^{1'}は上記式(1-2)においてAから最も離れている酸素原子に結合する部位を示す。)

[化4]



(式(1-2-A)中、L²は、フッ素原子を含まない2価の連結基である。
R^{1''}は、水素原子又はフッ素化アルキル基である。*^Aは、上記式(1-

2)においてR^{1'}から最も離れている $-CH_2C(OH)CH_2-$ 中の炭素原子に結合する部位を示す。)

[0009] 上記課題を解決するためになされた別の発明は、当該レジスト下層膜形成用組成物から形成されるレジスト下層膜である。

[0010] 上記課題を解決するためになされたさらに別の発明は、基板の一方の面側に当該レジスト下層膜形成用組成物を塗工する工程と、上記塗工工程により形成されたレジスト下層膜の上記基板とは反対の面側にレジストパターンを形成する工程と、上記レジストパターンをマスクとしてエッチングする工程とを備えるパターニングされた基板の製造方法である。

[0011] ここで、「炭化水素基」とは、鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基が含まれる。この「炭化水素基」は、飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でもよい。「鎖状炭化水素基」とは、環状構造を含まず、鎖状構造のみで構成された炭化水素基をいい、直鎖状炭化水素基及び分岐状炭化水素基の両方を含む。「脂環式炭化水素基」とは、環構造としては脂環構造のみを含み、芳香環構造を含まない炭化水素基をいい、単環の脂環式炭化水素基及び多環の脂環式炭化水素基の両方を含む。但し、脂環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造を含んでいてもよい。「芳香族炭化水素基」とは、環構造として芳香環構造を含む炭化水素基をいう。但し、芳香環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造や脂環構造を含んでいてもよい。「環員数」とは、芳香環構造、芳香族複素環構造、脂環構造及び脂肪族複素環構造の環を構成する原子数をいい、多環の環構造の場合は、この多環を構成する原子数をいう。

発明の効果

[0012] 本発明のレジスト下層膜形成用組成物によれば、平坦性に優れ、かつ表面塗布性に優れるレジスト下層膜を形成することができる。本発明のレジスト下層膜は、当該レジスト下層膜形成用組成物から形成されるので、平坦性及び表面塗布性に優れる。本発明のパターニングされた基板の製造方法によれば、当該レジスト下層膜を用いることにより、優れたパターン形状を有する

基板を得ることができる。従って、これらは、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造等に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0013] <レジスト下層膜形成用組成物>

当該レジスト下層膜形成用組成物は、[A]化合物と、[B]化合物と、[C]溶媒とを含有する。当該レジスト下層膜形成用組成物は、好適成分として、[D]酸発生剤及び／又は[E]架橋剤を含有していてもよく、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の任意成分を含有していてもよい。

[0014] 当該レジスト下層膜形成用組成物は、[A]化合物と[B]化合物と[C]溶媒とを含有することで、平坦性に優れ、かつ表面塗布性に優れるレジスト下層膜を形成することができる。当該レジスト下層膜形成用組成物が上記構成を備えることで上記効果を奏する理由については必ずしも明確ではないが、例えば以下のように推察することができる。すなわち、[A]化合物は、ヒドロキシ基を有し、かつ上記特定構造を有していることで、芳香環を有する[B]化合物と基板との親和性を高めることができると考えられる。その結果、多層レジストプロセスにおいて、当該レジスト下層膜形成用組成物はトレンチ等を有する基板であっても十分に埋め込むことができるので、レジスト下層膜は平坦性に優れたものとなる。また、形成されたレジスト下層膜は、ヒドロキシ基を有し、かつ上記特定構造を有する[A]化合物を含んでいるので表面塗布性に優れるものとなる。従って、多層レジストプロセスにおいて、特にレジスト下層膜上にポリシロキサン組成物等を塗布して中間層を形成することが容易になる。以下、各成分について説明する。

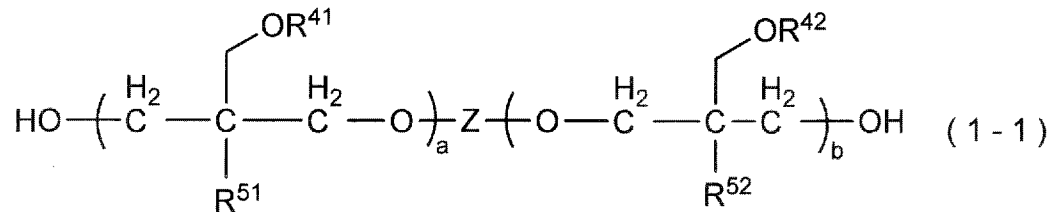
[0015] <[A]化合物>

[A]化合物は、下記式(1-1)又は下記式(1-2)で表される化合物(以下、下記式(1-1)で表される化合物を「[A1]化合物」ともいい、下記式(1-2)で表される化合物を「[A2]化合物」ともいう)である。

[0016] [[A1] 化合物]

[A1] 化合物は、下記式(1-1)で表される化合物である。

[0017] [化5]



[0018] 上記式(1-1)中、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立して、水素原子又はフッ素化アルキル基である。 R^{51} 及び R^{52} は、それぞれ独立して、炭素数1～20の1価の炭化水素基である。Zは、2価の連結基である。a及びbは、それぞれ独立して、1～100の整数である。 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{51} 及び R^{52} がそれぞれ複数の場合、複数の R^{41} は同一でも異なってもよく、複数の R^{42} は同一でも異なってもよく、複数の R^{51} は同一でも異なってもよく、複数の R^{52} は同一でも異なってもよい。

[0019] R^{41} 及び R^{42} で表されるフッ素化アルキル基の炭素数としては、例えば1～20であり、1～10が好ましい。フッ素化アルキル基としては、例えばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、トリフルオロプロピル基、ペンタフルオロプロピル基、ペンタフルオロブチル基、ヘプタフルオロブチル基、ノナフルオロペンチル基等が挙げられる。

[0020] R^{41} 及び R^{42} としては、レジスト下層膜の平坦性及び表面塗布性をより高める観点から、フッ素化アルキル基が好ましく、炭素数1～5のフッ素化アルキル基がより好ましく、パーフルオロアルキルメチル基がさらに好ましく、ペンタフルオロプロピル基が特に好ましい。

[0021] R^{51} 及び R^{52} で表される炭素数1～20の1価の炭化水素基としては、例えば炭素数1～20の1価の鎖状炭化水素基、炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基、炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

[0022] 炭素数1～20の1価の鎖状炭化水素基としては、例えば

メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等のアルキル基；
エテニル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；
エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等のアルキニル基などが挙げられる。

- [0023] 炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基としては、例えば
シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基；
シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等のシクロアルケニル基；
ノルボルニル基、アダマンチル基、ノルボルネニル基、トリシクロデセニル基、テトラシクロドデセニル基等の橋かけ環炭化水素基などが挙げられる。

- [0024] 炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基としては、例えば
フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基；
ベンジル基、フェネチル基、クミル基、ナフチルメチル基等のアラルキル基；
エテニルベンジル基、エチニルベンジル基などが挙げられる。

- [0025] R^{51} 及び R^{52} としては、レジスト下層膜の平坦性及び表面塗布性をより高める観点から、鎖状炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましく、メチル基及びエチル基がさらに好ましい。

- [0026] Zで表される2価の連結基としては、例えば、炭素数1～50の2価の有機基等が挙げられる。「有機基」とは、少なくとも1個の炭素原子を含む基をいう。

- [0027] 炭素数1～50の2価の有機基としては、例えば炭素数1～50の2価の炭化水素基、この炭化水素基の1又は複数の炭素-炭素間に2価のヘテロ原子含有基を含む基(a)、上記炭化水素基及び基(a)が有する水素原子の

一部又は全部を 1 価のヘテロ原子含有基で置換した基等が挙げられる。

[0028] 2 価のヘテロ原子含有基としては、例えば $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CS}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}'-$ 、これらのうちの 2 つ以上を組み合わせた基等が挙げられる。R' は、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基である。

[0029] 1 価のヘテロ原子含有基としては、例えば塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アミノ基、スルファニル基などが挙げられる。

[0030] Z としては、レジスト下層膜の平坦性及び表面塗布性をより高める観点から、フッ素原子を含まないことが好ましい。

[0031] Z としては、炭素数 1 ~ 20 のフッ素原子を含まない有機基が好ましく、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基がより好ましく、炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基がさらに好ましく、炭素数 1 ~ 10 のアルカンジイル基が特に好ましく、エタンジイル基及びネオペンタンジイル基がさらに特に好ましい。

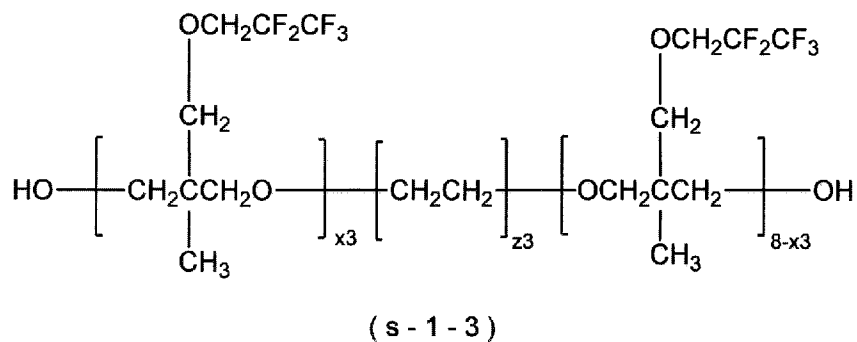
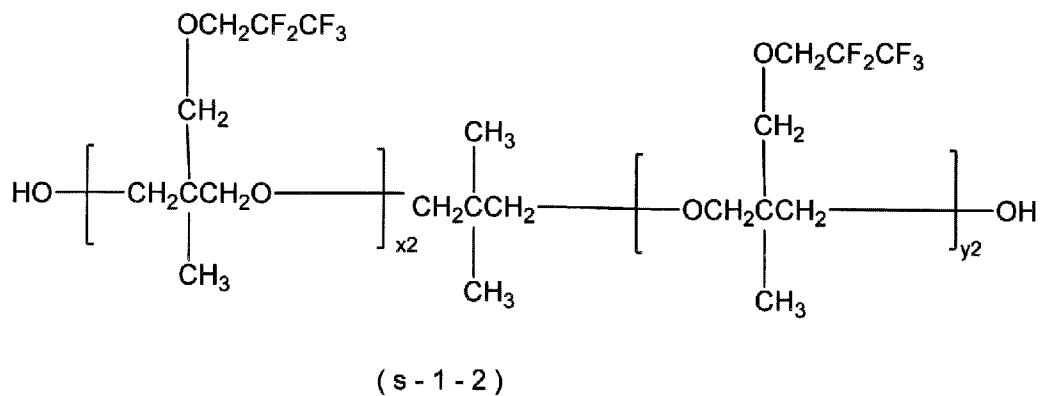
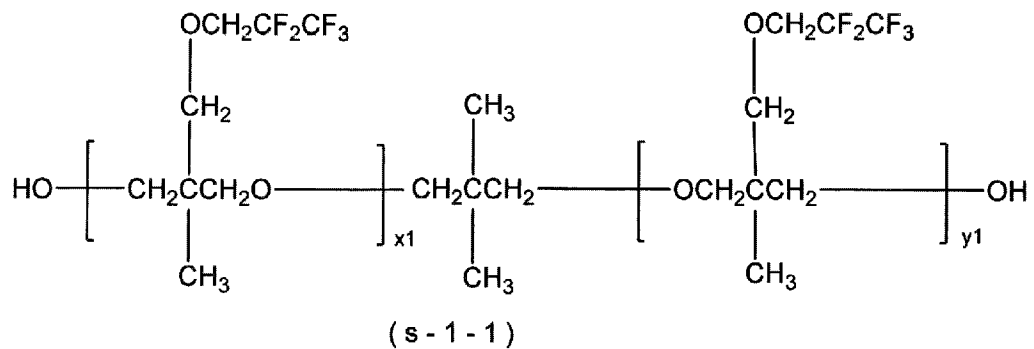
[0032] a 及び b の下限としては、1 が好ましい。a 及び b の上限としては、40 が好ましく、30 がより好ましく、20 がさらに好ましく、10 が特に好ましく、8 がさらに特に好ましい。a + b の下限としては、1 が好ましい。a + b の上限としては、150 が好ましく、40 がより好ましく、30 がさらに好ましく、20 が特に好ましく、10 がさらに特に好ましく、8 が最も好ましい。

[0033] [A1] 化合物は、オキシエチレン単位以外のオキシアルキレン単位を有することが好ましい。上記オキシアルキレン単位としては、置換又は非置換のオキシプロピレン単位が好ましい。[A1] 化合物は、このようなオキシアルキレン単位を有することで、レジスト下層膜の平坦性及び表面塗布性をより高めることができる。

[0034] [A1] 化合物の好適な具体例として、例えば下記式 ($s-1-1$) ~ ($s-1-3$) で表される化合物等が挙げられる。

[0035]

[化6]



[0036] 上記式 (s - 1 - 1) 中、 x_1 及び y_1 は、それぞれ独立して、1～6の整数である。

[0037] 上記式 (s - 1 - 2) 中、 x_2 及び y_2 は、それぞれ独立して、1～20の整数である。

[0038] 上記式 (s - 1 - 3) 中、 x_3 は、1～8の整数である。 z_3 は、1～20の整数である。

[0039] 上記式 (s - 1 - 1) における $x_1 + y_1$ の下限としては、3が好ましく、4がより好ましく、5がさらに好ましい。 $x_1 + y_1$ の上限としては、1

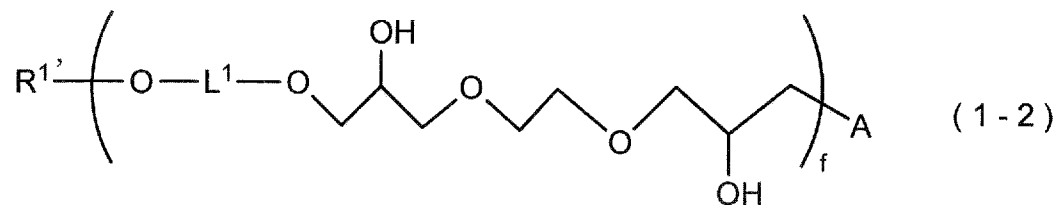
0 が好ましく、8 がより好ましく、7 がさらに好ましい。

[0040] 上記式 (s-1-2) における $x+2+y+2$ の下限としては、5 が好ましく、10 がより好ましく、15 がさらに好ましい。 $x+2+y+2$ の上限としては、35 が好ましく、30 がより好ましく、25 がさらに好ましい。

[0041] [[A2] 化合物]

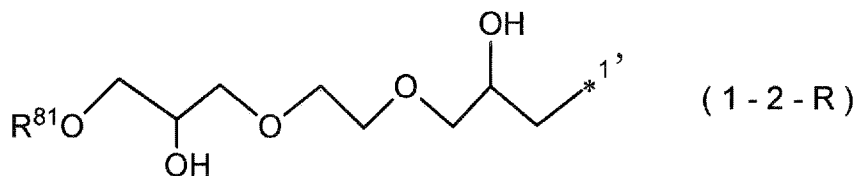
[A2] 化合物は、下記式 (1-2) で表される化合物である。

[0042] [化7]



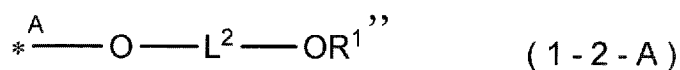
[0043] 上記式 (1-2) 中、 L^1 は、2 価の連結基である。 $R^{1'}$ は、水素原子、フッ素化アルキル基又は下記式 (1-2-R) で表される基である。A は、ヒドロキシ基、フッ素化アルコキシ基又は下記式 (1-2-A) で表される基である。 f は、1~100 の整数である。

[0044] [化8]



[0045] 上記式 (1-2-R) 中、 R^{81} は、水素原子又はフッ素化アルキル基である。 $*^{1'}$ は上記式 (1-2) において A から最も離れている酸素原子に結合する部位を示す。

[0046] [化9]



[0047] 上記式 (1-2-A) 中、 L^2 は、2 価の連結基である。 $R^{1''}$ は、水素

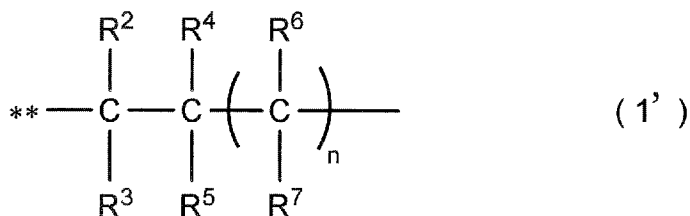
原子又はフッ素化アルキル基である。 $*^A$ は、上記式(1-2)において $R^{1'}$ から最も離れている $-CH_2C(OH)CH_2-$ 中の炭素原子に結合する部位を示す。

[0048] 上記式(1-2)の L^1 及び上記式(1-2-A)の L^2 の2価の連結基としては上記式(1-1)におけるZの2価の連結基として例示したものと同様の基等が挙げられる。

[0049] L^1 及び L^2 としては、レジスト下層膜の平坦性及び表面塗布性をより高める観点から、フッ素原子を含まないことが好ましい。

[0050] L^1 及び L^2 としては、下記式(1')で表される2価の基、2価の芳香族炭化水素基及び炭素-炭素三重結合を含む2価の基が好ましい。

[0051] [化10]



[0052] 上記式(1')中、 $R^2 \sim R^7$ は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、ハロゲン原子又は炭素数1~6の1価の有機基である。 n は、0~4の整数である。 $**$ は、上記式(1-2)の L^1 が結合する酸素原子のうちの $R^{1'}$ 側の酸素原子又は上記式(1-2-A)の $R^{1'}$ が結合する酸素原子と結合する部位を示す。

[0053] 2価の芳香族炭化水素基としては、例えば炭素数6~20の芳香族炭化水素から2個の水素原子を除いた基等が挙げられる。これらの中で、アルカンジイルアレーンジイルアルカンジイル基が好ましく、メタンジイルベンゼンジイルメタンジイル基がより好ましい。

[0054] 炭素-炭素三重結合を含む2価の基としては、例えば炭素数2~20の炭素-炭素三重結合を含む化合物から2個の水素原子を除いた基等が挙げられる。これらの中で、アルカンジイルオキシアルキンジイルオキシアルカンジ

イル基が好ましく、エタンジイルオキシブチンジイルオキシエタンジイル基がより好ましい。

[0055] $R^{1'}$ で表されるフッ素化アルキル基としては、例えば上記 R^{41} 及び R^{42} の同じ基として例示したものと同様の基等が挙げられる。これらの中で、レジスト下層膜の平坦性及び表面塗布性をより高める観点から、炭素数 1～5 のフッ素化アルキル基が好ましく、炭素数 1～5 のパーフルオロアルキル基がより好ましく、ペンタフルオロプロピル基がさらに好ましい。

[0056] A で表されるフッ素化アルコキシ基の炭素数としては、例えば 1～20 であり、1～10 が好ましい。フッ素化アルコキシ基としては、例えばフルオロメトキシ基、ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、ヘプタフルオロプロポキシ基、ノナフルオロブトキシ基、ウンデカフルオロペンチルオキシ基等が挙げられる。これらの中で、レジスト下層膜の平坦性及び表面塗布性をより高める観点から、ペンタフルオロプロポキシ基が好ましい。

[0057] 上記式 (1-2-R) における R^{81} としては、レジスト下層膜の平坦性及び表面塗布性をより高める観点から、水素原子及びペンタフルオロプロピル基が好ましい。

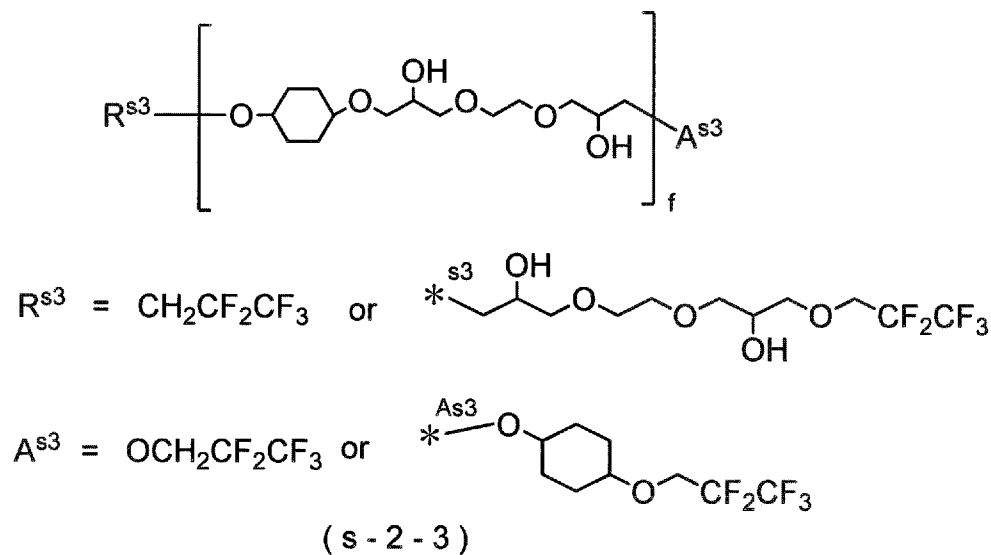
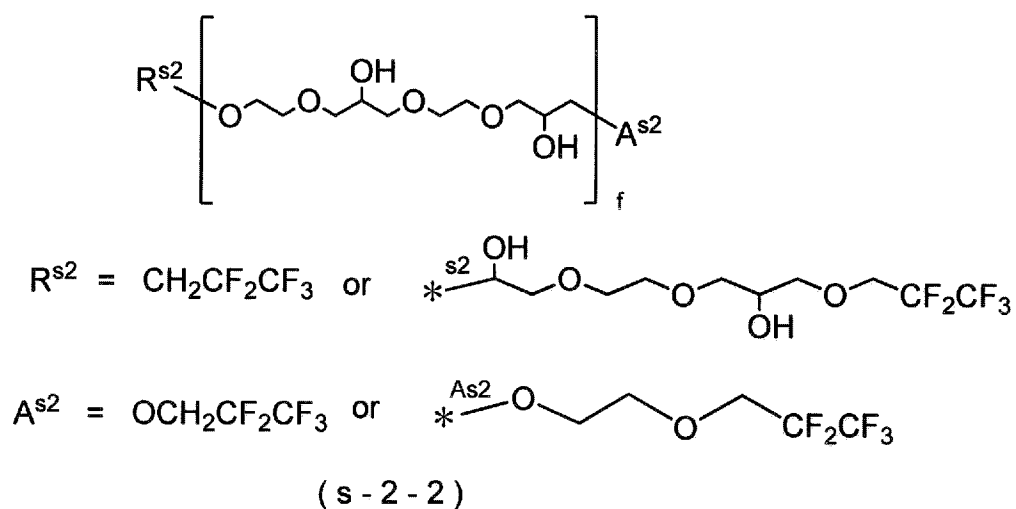
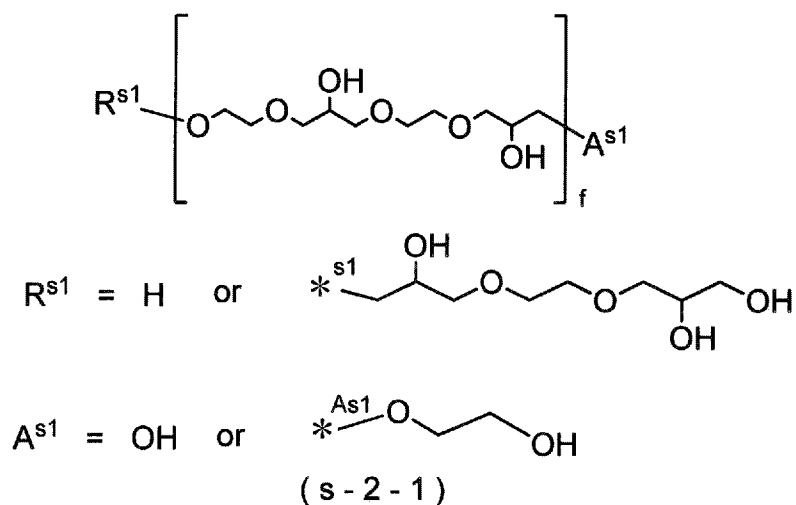
[0058] 上記式 (1-2-A) における $R^{1'}$ ' としては、レジスト下層膜の平坦性及び表面塗布性をより高める観点から、水素原子及びペンタフルオロプロピル基が好ましい。

[0059] 上記式 (1-2) における f の下限としては、2 が好ましく、3 がより好ましく、4 がさらに好ましい。f の上限としては、80 が好ましく、50 がより好ましく、30 がさらに好ましい。

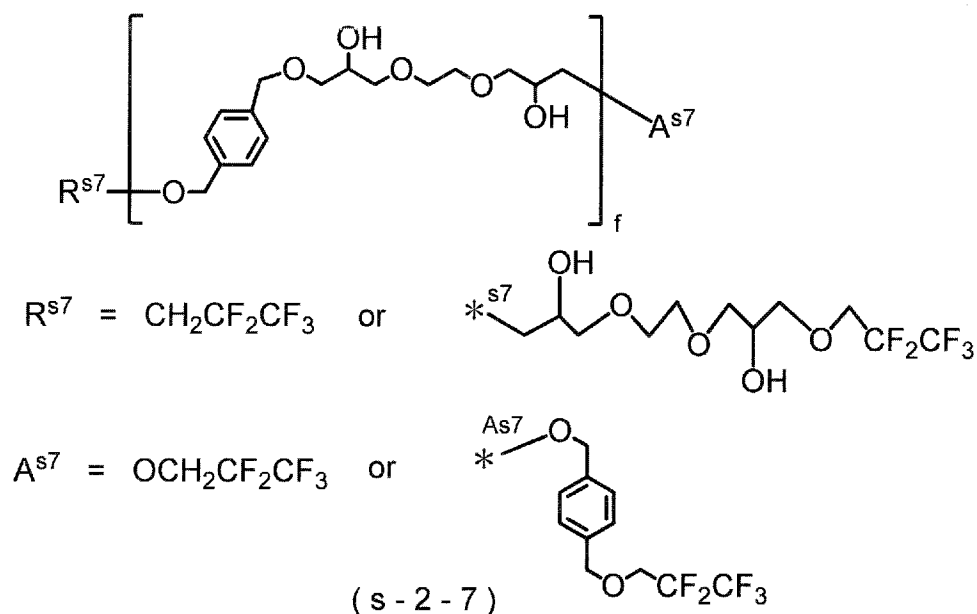
[0060] [A2] 化合物は、オキシエチレン単位以外のオキシアルキレン単位を有することが好ましい。上記オキシアルキレン単位としては、置換又は非置換のオキシプロピレン単位が好ましい。[A2] 化合物は、このようなオキシアルキレン単位を有することで、レジスト下層膜の平坦性及び表面塗布性をより高めることができる。

[0061] [A 2] 化合物の好適な具体例として、例えば下記式 (s-2-1) ~ (s-2-7) で表される化合物等が挙げられる。

[0062] [化11]



[化13]



[0065] 上記式 (s - 2 - 1) ~ (s - 2 - 7) 中、f は、上記式 (1 - 2) と同義である。

[0066] 上記式 (s - 2 - 1) 中、*^{s1} は、上記式 (s - 2 - 1) において A^{s1} から最も離れている酸素原子に結合する部位を示す。*^{As1} は、上記式 (s - 2 - 1) において R^{s1} から最も離れている炭素原子に結合する部位を示す。

[0067] 上記式 (s - 2 - 2) 中、*^{s2} は、上記式 (s - 2 - 2) において A^{s2} から最も離れている酸素原子に結合する部位を示す。*^{As2} は、上記式 (s - 2 - 2) において R^{s2} から最も離れている炭素原子に結合する部位を示す。

[0068] 上記式 (s - 2 - 3) 中、*^{s3} は、上記式 (s - 2 - 3) において A^{s3} から最も離れている酸素原子に結合する部位を示す。*^{As3} は、上記式 (s - 2 - 3) において R^{s3} から最も離れている炭素原子に結合する部位を示す。

[0069] 上記式 (s - 2 - 4) 中、*^{s4} は、上記式 (s - 2 - 4) において A^{s4} から最も離れている酸素原子に結合する部位を示す。*^{As4} は、上記式 (s - 2 - 4) において R^{s4} から最も離れている炭素原子に結合する部位を示す。

[0070] 上記式 (s - 2 - 5) 中、*^{s5} は、上記式 (s - 2 - 5) において A^{s5} から最も離れている酸素原子に結合する部位を示す。*^{As5} は、上記式 (s - 2 - 5) において R^{s5} から最も離れている炭素原子に結合する部位を示す。

- [0071] 上記式 (s-2-6) 中、*^{s6}は、上記式 (s-2-6) においてA^{s6}から最も離れている酸素原子に結合する部位を示す。*^{A s6}は、上記式 (s-2-6) においてR^{s6}から最も離れている炭素原子に結合する部位を示す。
- [0072] 上記式 (s-2-7) 中、*^{s7}は、上記式 (s-2-7) においてA^{s7}から最も離れている酸素原子に結合する部位を示す。*^{A s7}は、上記式 (s-2-7) においてR^{s7}から最も離れている炭素原子に結合する部位を示す。
- [0073] [A] 化合物としては、[A1] 化合物が好ましい。
- [0074] [[A] 化合物の合成方法]
- [A] 化合物は、公知の方法に従って合成してもよく、商業的に入手可能な市販品を用いてもよい。
- [0075] [A1] 化合物は、例えばZを与えるジオールと、オキセタン化合物とを用いることにより得られる。[A2] 化合物は、例えばL¹を与えるジオールと、エチレングリコールジグリシジルエーテルとを、パラトルエンスルホン酸等の酸触媒の存在下で反応させることにより合成することができる。また、このように合成された化合物に対し、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルトシラート等のフッ素化剤を、t-ブトキシカリウム等の強塩基の存在下、テトラヒドロフラン等の溶媒中で反応させることにより、フッ素原子を導入することができる。
- [0076] [A] 化合物のHLB値の下限としては、2が好ましく、4がより好ましく、6がさらに好ましく、8が特に好ましい。上記HLB値の上限としては、19が好ましく、17がより好ましく、15がさらに好ましく、13が特に好ましい。[A] 化合物のHLB値を上記範囲とすることで、レジスト下層膜の平坦性及び表面塗布性をより向上させることができる。「HLB値」とは、化合物の親水性-親油性のバランス (Hydrophilic-Lipophilic-Balance) を示す指標である。
- [0077] [A] 化合物の分子量の下限としては、100が好ましく、200がより好ましく、300がさらに好ましい。上記分子量の上限としては、20,000が好ましく、10,000がより好ましく、5,000がさらに好まし

い。〔A〕化合物の分子量を上記範囲とすることで、レジスト下層膜の平坦性及び表面塗布性をより向上させることができる。〔A〕化合物が重合体等であって分子量分布を有する場合、〔A〕化合物の分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算重量平均分子量（ M_w ）である。

[0078] 〔A〕化合物が分子量分布を有する場合、〔A〕化合物のGPCによるポリスチレン換算数平均分子量（ M_n ）に対する M_w の比（ M_w/M_n ）の下限としては、通常1であり、1.1が好ましい。上記 M_w/M_n の上限としては、5が好ましく、3がより好ましく、2がさらに好ましく、1.5が特に好ましい。

[0079] 本明細書において、重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）は、GPCカラム（東ソー社の「G2000HXL」2本、「G3000HXL」1本及び「G4000HXL」1本）を使用し、流量：1.0 mL/分、溶出溶媒：テトラヒドロフラン、カラム温度：40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定したものである。

[0080] 〔A〕化合物の〔B〕化合物100質量部に対する含有量の下限としては、0.01質量部が好ましく、0.02質量部がより好ましく、0.05質量部がさらに好ましく、0.1質量部が特に好ましい。上記含有量の上限としては、10質量部が好ましく、5質量部がより好ましく、3質量部がさらに好ましく、1.5質量部が特に好ましい。〔A〕化合物の含有量を上記範囲とすることで、レジスト下層膜の平坦性及び表面塗布性をより向上させることができる。〔A〕化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0081] <〔B〕化合物>

〔B〕化合物は、〔A〕化合物以外の芳香環を有する化合物である。〔B〕化合物としては、芳香環を有するものであれば特に限定されず用いることができる。〔B〕化合物は1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いるこ

とができる。

[0082] 上記芳香環としては、例えば

ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、インデン環、ピレン環、フルオレニリデンビフェニル環、フルオレニリデンビナフタレン環等の芳香族炭素環；

フラン環、ピロール環、チオフェン環、ホスホール環、ピラゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環等の芳香族複素環などが挙げられる。これらの中で、芳香族炭素環が好ましい。

[0083] [B] 化合物としては、例えば主鎖に芳香環を有する樹脂、主鎖に芳香環を有さず側鎖に芳香環を有する樹脂などの樹脂；分子量が100以上3,000以下の芳香環含有化合物等が挙げられる。

[0084] ここで、「樹脂」とは、構造単位を2つ以上有する化合物をいう。「芳香環含有化合物」とは、構造単位を1つ有する化合物をいう。「主鎖」とは、樹脂における原子により構成される鎖のうち最も長いものをいう。「側鎖」とは、樹脂における原子により構成される鎖のうち最も長いものの以外をいう。

[0085] 樹脂としては、例えば重縮合化合物、重縮合以外の反応により得られる化合物等が挙げられる。

[0086] 樹脂としては、例えばノボラック樹脂、レゾール樹脂、スチレン樹脂、アセナフチレン樹脂、インデン樹脂、ポリアリーレン樹脂、トリアジン樹脂、カリックスアリーレン樹脂、フラーレン樹脂等が挙げられる。

[0087] (ノボラック樹脂)

ノボラック樹脂は、フェノール性化合物と、アルデヒド類又はジビニル化合物等とを酸性触媒を用いて反応させて得られる樹脂である。複数のフェノール性化合物と、アルデヒド類又はジビニル化合物等を混合して反応させてもよい。

[0088] フェノール性化合物としては、例えば

フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、ビスフェノール A、p-tert-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等のフェノール類；

α -ナフトール、 β -ナフトール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、9,9-ビス(6-ヒドロキシナフチル)フルオレン等のナフトール類；

9-アントロール等のアントロール類；

1-ヒドロキシピレン、2-ヒドロキシピレン等のピレノール類などが挙げられる。

[0089] アルデヒド類としては、例えば

ホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、1-ナフトアルデヒド、2-ナフトアルデヒド、1-ホルミルピレン等のアルデヒド；

パラホルムアルデヒド、トリオキサン等のアルデヒド源などが挙げられる。

[0090] ジビニル化合物類としては、例えばジビニルベンゼン、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4-ビニルシクロヘキセン、5-ビニルノボルナー2-エン、ジビニルピレン、リモネン、5-ビニルノルボルナジエン等が挙げられる。

[0091] ノボラック樹脂としては、例えばジヒドロキシナフタレン及びホルムアルデヒドに由来する構造単位を有する樹脂、フルオレンビスフェノール及びホルムアルデヒドに由来する構造単位を有する樹脂、フルオレンビスナフトール及びホルムアルデヒドに由来する構造単位を有する樹脂、ヒドロキシピレン及びホルムアルデヒドに由来する構造単位を有する樹脂、フェノール化合物及びホルミルピレンに由来する構造単位を有する樹脂、これらの樹脂のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部をプロパルギル基等で置換した基などが挙げられる。

[0092] (レゾール樹脂)

レゾール樹脂は、フェノール性化合物と、アルデヒド類とをアルカリ性触媒を用いて反応させて得られる樹脂である。

[0093] (スチレン樹脂)

スチレン樹脂は、芳香環及び重合性炭素－炭素二重結合を有する化合物に由来する構造単位を有する樹脂である。スチレン樹脂は、上記構造単位以外にも、アクリル系単量体、ビニルエーテル類等に由来する構造単位を有していてもよい。

[0094] スチレン樹脂としては、例えばポリスチレン、ポリビニルナフタレン、ポリヒドロキシスチレン、ポリフェニル（メタ）アクリレート、これらを組み合わせた樹脂等が挙げられる。

[0095] (アセナフチレン樹脂)

アセナフチレン樹脂は、アセナフチレン骨格を有する化合物に由来する構造単位を有する樹脂である。

[0096] アセナフチレン樹脂としては、レジスト下層膜の平坦性及び表面塗布性をより高める観点から、アセナフチレンとヒドロキシメチルアセナフチレンとの共重合体が好ましい。

[0097] (インデン樹脂)

インデン樹脂は、インデン骨格を有する化合物に由来する構造単位を有する樹脂である。

[0098] (ポリアリーレン樹脂)

ポリアリーレン樹脂は、アリーレン骨格を含む化合物に由来する構造単位を有する樹脂である。アリーレン骨格としては、例えばフェニレン骨格、ナフチレン骨格、ビフェニレン骨格等が挙げられる。

[0099] ポリアリーレン樹脂としては、例えばポリアリーレンエーテル、ポリアリーレンスルフィド、ポリアリーレンエーテルスルホン、ポリアリーレンエーテルケトン、ビフェニレン骨格を含む構造単位とアセナフチレン骨格を含む化合物に由来する構造単位とを有する樹脂等が挙げられる。

[0100] ポリアリーレン樹脂としては、レジスト下層膜の平坦性及び表面塗布性を

より向上させる観点から、ビフェニル骨格を有する樹脂が好ましく、ビフェニレン骨格を含む構造単位とアセナフチレン骨格を含む化合物に由来する構造単位とを有する樹脂がさらに好ましい。

[0101] (トリアジン樹脂)

トリアジン樹脂は、トリアジン骨格を有する化合物に由来する構造単位を有する樹脂である。

[0102] トリアジン骨格を有する化合物としては、例えばメラミン化合物、シアヌル酸化合物等が挙げられる。

[0103] [B] 化合物がノボラック樹脂、レゾール樹脂、スチレン樹脂、アセナフチレン樹脂、インデン樹脂、ポリアリーレン樹脂又はトリアジン樹脂の場合、[B] 化合物のMwとしては、2,000を超えることが好ましく、3,000以上がより好ましく、5,000以上がさらに好ましい。また、上記Mwとしては、100,000以下が好ましく、50,000以下がより好ましく、30,000以下がさらに好ましい。

[0104] [B] 化合物のMw/Mnの下限としては、通常1であり、1.1が好ましい。上記Mw/Mnの上限としては、5が好ましく、3がより好ましく、2がさらに好ましい。

[0105] [B] 化合物のMw及びMw/Mnを上記範囲とすることで、レジスト下層膜の平坦性及び表面塗布性をより高めることができる。

[0106] (カリックスアレーン樹脂)

カリックスアレーン樹脂は、ヒドロキシ基が結合する芳香環が炭化水素基を介して複数個環状に結合した環状オリゴマー又はこのヒドロキシ基、芳香環及び炭化水素基が有する水素原子の一部若しくは全部が置換されたものである。

[0107] カリックスアレーン樹脂としては、例えばフェノール、ナフトール等のフェノール化合物とホルムアルデヒドとから形成される環状4～12量体、フェノール、ナフトール等フェノール化合物とベンズアルデヒド化合物とから形成される環状4～12量体、これらの環状体が有するフェノール性水酸基

の水素原子をプロパルギル基等で置換した樹脂等が挙げられる。

[0108] カリックスアレーン樹脂の分子量の下限としては、レジスト下層膜の平坦性をより向上させる観点から、500が好ましく、700がより好ましく、1,000がさらに好ましい。上記分子量の上限としては、5,000が好ましく、3,000がより好ましく、1,500がさらに好ましい。

[0109] (分子量が100以上3,000以下の芳香環含有化合物)

芳香環含有化合物は、芳香環を有し、かつ分子量が100以上3,000以下の化合物である。芳香環含有化合物が分子量分布を有する場合、芳香環含有化合物の分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算重量平均分子量 (Mw) である。

[0110] 芳香環含有化合物としては、例えばフルオレンビスフェノール骨格を有する化合物、スピロインデン骨格を有する化合物、トルクセン骨格を有する化合物、トリフェニルベンゼン骨格を有する化合物等が挙げられる。

[0111] 芳香環含有化合物の分子量の下限としては、300が好ましく、400がより好ましく、500がさらに好ましく、600が特に好ましい。上記分子量の上限としては、2,500が好ましく、2,000がより好ましく、1,500がさらに好ましい。芳香環含有化合物の分子量を上記範囲とすることでレジスト下層膜の平坦性をさらに高めることができる。

[0112] [B] 化合物の含有量の下限としては、当該レジスト下層膜形成用組成物の [C] 溶媒以外の成分の総和 (全固形分) に対して、80質量%が好ましく、85質量%がより好ましく、90質量%がさらに好ましく、95質量%が特に好ましい。[B] 化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0113] [[B] 化合物の合成方法]

[B] 化合物は、公知の方法に従って合成してもよく、商業的に入手可能な市販品を用いてもよい。

[0114] < [C] 溶媒 >

[C] 溶媒は、[A] 化合物、[B] 化合物及び必要に応じて含有される

任意成分を溶解又は分散することができれば特に限定されない。〔C〕溶媒は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0115] 〔C〕溶媒としては、例えばアルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒等が挙げられる。〔C〕溶媒は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0116] これらの中で、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒及びエステル系溶媒が好ましく、多価アルコール部分エーテル系溶媒、多価アルコール部分エーテルアセテート系溶媒、環状ケトン系溶媒及びカルボン酸エステル系溶媒がより好ましく、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メチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン及び乳酸エチルがさらに好ましい。

[0117] <〔D〕酸発生剤>

〔D〕酸発生剤は、熱や光の作用により酸を発生し、〔B〕化合物の架橋を促進する成分である。当該レジスト下層膜形成用組成物が〔D〕酸発生剤を含有することで〔B〕化合物の架橋反応が促進され、形成されるレジスト下層膜の硬度を高めることができる。〔D〕酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0118] 〔D〕酸発生剤としては、例えばオニウム塩化合物、N-スルホニルオキシミド化合物等が挙げられる。

[0119] オニウム塩化合物としては、例えば

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、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート等のスルホニウム塩；

1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート等のテトラヒドロチオフェニウム塩；

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ー n -ブタンスルホネート、ビス（４- t -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、ビス（４- t -ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート等のヨードニウム塩；

トリエチルアンモニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、トリエチルアンモニウム１，１，３，３，３-ペンタフルオロー２-（ピバロイルオキシ）プロパンスルホネート等のアンモニウム塩などが挙げられる。

[0120] N -スルホニルオキシ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）ビスクロ〔２．２．１〕ヘプト-５-エン-２，３-ジカルボキシイミド、 N -（ノナフルオロー n -ブタンスルホニルオキシ）ビスクロ〔２．２．１〕ヘプト-５-エン-２，３-ジカルボキシイミド等が挙げられる。

[0121] これらの中で、〔Ｄ〕酸発生剤としては、オニウム塩化合物が好ましく、ヨードニウム塩及びアンモニウム塩がより好ましく、ビス（４- t -ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート及びトリエチルアンモニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネートがさらに好ましい。

[0122] 当該レジスト下層膜形成用組成物が〔Ｄ〕酸発生剤を含有する場合、〔Ｄ〕酸発生剤の含有量の下限としては、〔Ｂ〕化合物１００質量部に対して、０．１質量部が好ましく、０．５質量部がより好ましく、１質量部がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、２０質量部が好ましく、１５質量部がより好ましく、１０質量部がさらに好ましい。〔Ｄ〕酸発生剤の含有量を上記範囲とすることで、〔Ｂ〕化合物の架橋反応をより効果的に促進させることができる。

[0123] ＜〔Ｅ〕架橋剤＞

〔Ｅ〕架橋剤は、熱や酸の作用により、〔Ｂ〕化合物等の成分同士の架橋結合を形成する成分である。当該レジスト下層膜形成用組成物は、〔Ｂ〕化合物が分子間結合形成基を有している場合もあるが、さらに〔Ｅ〕架橋剤を

含有することで、レジスト下層膜の硬度を高めることができる。〔E〕架橋剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0124] 〔E〕架橋剤としては、例えば

トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトリ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート化合物；

ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂等のエポキシ化合物；

2-ヒドロキシメチル-4,6-ジメチルフェノール、4,4'-（1-（4-（1-（4-ヒドロキシ-3,5-ビス（メトキシメチル）フェニル）-1-メチルエチル）フェニル）エチリデン）ビス（2,6-ビス（メトキシメチル）フェノール）等のヒドロキシメチル基置換フェノール化合物；

メトキシメチル基含有フェノール化合物、エトキシメチル基含有フェノール化合物等のアルコキシアルキル基含有フェノール化合物；

（ポリ）メチロール化メラミン、

（ポリ）メチロール化グリコールウリル等のアルコキシアルキル化されたアミノ基を有する化合物などが挙げられる。

[0125] これらの〔E〕架橋剤の中で、メトキシメチル基含有フェノール化合物及びアルコキシアルキル化されたアミノ基を有する化合物が好ましく、4,4'-（1-（4-（1-（4-ヒドロキシ-3,5-ビス（メトキシメチル）フェニル）-1-メチルエチル）フェニル）エチリデン）ビス（2,6-ビス（メトキシメチル）フェノール）及び1,3,4,6-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。

[0126] 当該レジスト下層膜形成用組成物が〔E〕架橋剤を含有する場合、〔E〕架橋剤の含有量の下限としては、〔B〕化合物100質量部に対して、0.1質量部が好ましく、0.5質量部がより好ましく、1質量部がさらに好ましく、3質量部が特に好ましい。上記含有量の上限としては、100質量部が好ましく、50質量部がより好ましく、30質量部がさらに好ましく、20質量部が特に好ましい。〔E〕架橋剤の含有量を上記範囲とすることで、

[B] 化合物の架橋反応をより効果的に起こさせることができる。

[0127] <その他の任意成分>

当該レジスト下層膜形成用組成物は、その他の任意成分として、例えば界面活性剤（但し、[A] 化合物に該当するものを除く）、密着助剤等を含有することができる。

[0128] [界面活性剤]

当該レジスト下層膜形成用組成物は、界面活性剤を含有することで、基板への塗布性等をより高めることができる。その他の界面活性剤は、1 種単独で又は2 種以上を組み合わせる用いることができる。

[0129] 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オレイルエーテル、ポリオキシエチレンー n ーオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンー n ーノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤などが挙げられる。

[0130] 当該レジスト下層膜形成用組成物が界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量の下限としては、[B] 化合物 100 質量部に対して、0.01 質量部が好ましく、0.05 質量部がより好ましく、0.1 質量部がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、10 質量部が好ましく、5 質量部がより好ましく、1 質量部がさらに好ましい。

[0131] [密着助剤]

密着助剤は、レジスト下層膜と下地としての基板との密着性を向上させる成分である。密着助剤は、1 種単独で又は2 種以上を組み合わせる用いることができる。

[0132] 密着助剤としては、官能性シランカップリング剤が好ましく、例えばカルボキシ基、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤が挙げられ、具体的にはトリメトキシシリル安息香酸、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキ

シシラン、ビニルトリアセトキシシシラン、ビニルトリメトキシシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシシラン、1,3,5-N-トリス(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート等が挙げられる。

[0133] 当該レジスト下層膜形成用組成物が密着助剤を含有する場合、密着助剤の含有量の下限としては、[B]化合物100質量部に対して、0.01質量部が好ましく、0.05質量部がより好ましく、0.1質量部がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、10質量部が好ましく、10質量部がより好ましく、5質量部がさらに好ましい。

[0134] <レジスト下層膜形成用組成物の調製方法>

当該レジスト下層膜形成用組成物は、[A]化合物と[B]化合物と[C]溶媒と、必要に応じて任意成分とを所定の割合で混合し、好ましくは得られた混合物を0.1 μ m程度のメンブランフィルター等でろ過することにより調製できる。当該レジスト下層膜形成用組成物の固形分濃度の下限としては、0.1質量%が好ましく、1質量%がより好ましく、2質量%がさらに好ましく、4質量%が特に好ましい。上記固形分濃度の上限としては、50質量%が好ましく、30質量%がより好ましく、20質量%がさらに好ましく、10質量%が特に好ましい。

[0135] 当該レジスト下層膜形成用組成物により形成されるレジスト下層膜の純水との静的接触角の下限としては、50°が好ましく、55°がより好ましく、60°がさらに好ましい。上記静的接触角の上限としては、75°が好ましく、73°がより好ましい。上記静的接触角を上記範囲とすることで、当該レジスト下層膜形成用組成物の親水性がより適度に高くなり、レジスト下層膜の表面塗布性が高くなる傾向がある。

[0136] <パターンニングされた基板の製造方法>

本発明のパターンニングされた基板の製造方法は、基板の一方の面側に当該レジスト下層膜形成用組成物を塗工する工程（以下、「塗工工程」ともいう

）と、上記塗工工程により形成されたレジスト下層膜の上記基板とは反対の面側にレジストパターンを形成する工程（以下、「レジストパターン形成工程」ともいう）と、上記レジストパターンをマスクとしてエッチングする工程（以下、「エッチング工程」ともいう）とを備える。

[0137] 当該パターンニングされた基板の製造方法は、上記塗工工程後に、上記塗工工程により形成されたレジスト下層膜の上記基板とは反対の面側にシリコン含有膜を形成する工程をさらに備え、上記レジストパターン形成工程において、レジストパターンを上記シリコン含有膜の上記基板とは反対の面側に形成してもよい。

[0138] 当該パターンニングされた基板の製造方法によれば、上述の当該レジスト下層膜形成用組成物を用いるので、平坦性及び表面塗布性に優れるレジスト下層膜を形成することができる。また、この優れたレジスト下層膜を用いることにより、優れたパターン形状を有する基板を得ることができる。

[0139] [塗工工程]

本工程では、基板の一方の面側に当該レジスト下層膜形成用組成物を塗工する。これによりレジスト下層膜を形成する。このレジスト下層膜の形成は、通常、当該レジスト下層膜形成用組成物を基板の一方の面側に塗布して塗膜を形成し、この塗膜を加熱することにより行われる。

[0140] 基板としては、例えばシリコンウエハ、アルミニウムで被覆したウエハ、 SiO_2 基板等が挙げられる。また、基板等への当該レジスト下層膜形成用組成物の塗布方法は特に限定されず、例えば回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の方法で実施することができる。

[0141] 塗膜の加熱は、通常、大気下で行われる。加熱温度の下限としては、 150°C が好ましく、 180°C がより好ましく、 200°C がさらに好ましい。加熱温度の上限としては、 500°C が好ましく、 380°C がより好ましく、 300°C がさらに好ましい。加熱温度が上記下限に満たない場合、酸化架橋が十分に進行せず、レジスト下層膜として必要な特性が発現しないおそれがある。加熱時間の下限としては、15秒が好ましく、30秒がより好ましく、

45秒がさらに好ましい。加熱時間の上限としては、1,200秒が好ましく、600秒がより好ましく、300秒がさらに好ましい。

[0142] 塗膜を150℃以上500℃以下の温度で加熱する前に、60℃以上250℃以下の温度で予備加熱しておいてもよい。予備加熱における加熱時間の下限としては、10秒が好ましく、30秒がより好ましい。上記加熱時間の上限としては、300秒が好ましく、180秒がより好ましい。

[0143] なお、当該レジスト下層膜形成方法においては、通常、上記塗膜を加熱してレジスト下層膜を形成するが、当該レジスト下層膜形成用組成物が感放射線性酸発生剤を含有する場合にあっては、露光と加熱とを組み合わせることにより塗膜を硬化させてレジスト下層膜を形成することもできる。この露光に用いられる放射線としては、感放射線性酸発生剤の種類に応じ、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、 γ 線等の電磁波；電子線、分子線、イオンビーム等の粒子線から適宜選択される。

[0144] 形成されるレジスト下層膜の平均厚みの下限としては、0.05 μm が好ましく、0.1 μm がより好ましい。上記平均厚みの上限としては、5 μm が好ましく、3 μm がより好ましく、2 μm がさらに好ましい。

[0145] このレジスト下層膜形成工程の後に、必要に応じて、上記レジスト下層膜の基板とは反対の面側に中間層（中間膜）を形成する工程をさらに有してもよい。この中間層は、レジストパターン形成において、レジスト下層膜及び／又はレジスト膜が有する機能をさらに補ったり、これらが有していない機能を与えたりするために上記機能が付与された層のことである。例えば反射防止膜は、中間層として形成した場合、レジスト下層膜の反射防止機能をさらに補うことができる。

[0146] この中間層は例えば無機酸化物により形成することができる。上記無機酸化物としては、市販品として、例えば「NFC SOG01」、「NFC SOG04」、「NFC SOG080」（以上、JSR社）等が挙げられる。また、CVD法により形成されるポリシロキサン、酸化チタン、酸化アルミナ、酸化タングステン等を用いることができる。

[0147] 中間層の形成方法は特に限定されないが、例えば塗布法やCVD法等を用いることができる。これらの中でも、塗布法が好ましい。塗布法を用いた場合、レジスト下層膜を形成後、中間層を連続して形成することができる。中間層の形成方法としては、ポリシロキサン組成物を塗布した後、加熱することが好ましい。中間層の平均厚みは、中間層に求められる機能に応じて適宜選択されるが、中間層の平均厚みの下限としては、10nmが好ましく、20nmがより好ましい。上記平均厚みの上限としては、3,000nmが好ましく、300nmがより好ましい。

[0148] [レジストパターン形成工程]

本工程では上記塗工工程により形成されたレジスト下層膜の基板とは反対の面側にレジストパターンを形成する。この工程を行う方法としては、例えばレジスト組成物を用いる方法等が挙げられる。

[0149] レジスト組成物を用いる方法では、具体的には、得られるレジスト膜が所定の厚みとなるようにレジスト組成物を塗布した後、プレベークすることによって塗膜中の溶媒を揮発させることにより、レジスト膜を形成する。

[0150] レジスト組成物としては、例えば感放射線性酸発生剤を含有するポジ型又はネガ型の化学増幅型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド系感光剤とからなるポジ型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂と架橋剤とからなるネガ型レジスト組成物等が挙げられる。この工程では、市販のレジスト組成物をそのまま使用することができる。

[0151] レジスト組成物の塗布方法としては特に限定されず、例えばスピンコート法等が挙げられる。また、プレベークの温度としては、使用されるレジスト組成物の種類等に応じて適宜調整される。

[0152] 次に、選択的な放射線照射により上記形成されたレジスト膜を露光する。露光に用いられる放射線としては、レジスト組成物に使用される感放射線性酸発生剤の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、 γ 線等の電磁波；電子線、分子線、イオンビーム等の粒子線から適切に選択される。これらの中で、遠紫外線が好ましく、KrFエキシマレーザー光（248nm

）、ArFエキシマレーザー光（193nm）、F₂エキシマレーザー光（波長157nm）、Kr₂エキシマレーザー光（波長147nm）、ArKrエキシマレーザー光（波長134nm）及び極端紫外線（波長13.5nm等、EUV）がより好ましく、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光及びEUVがさらに好ましい。

[0153] 露光後、解像度、パターンプロファイル、現像性等を向上させるためポストベークを行うことができる。このポストベークの温度としては、使用されるレジスト組成物の種類等に応じて適宜調整される。

[0154] 次に、上記露光されたレジスト膜を現像液で現像してレジストパターンを形成する。この現像は、アルカリ現像であっても有機溶媒現像であってもよい。現像液としては、アルカリ現像の場合、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、トリエチルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等のアルカリ性水溶液が挙げられる。これらのアルカリ性水溶液には、界面活性剤などを適量添加することもできる。また、有機溶媒現像の場合、現像液としては、例えば上述の[C]溶媒として例示した種々の有機溶媒等が挙げられる。

[0155] 現像液での現像後、洗浄し、乾燥することによって、所定のレジストパターンが形成される。

[0156] 本レジストパターン形成工程を行う方法として、上述のレジスト組成物を用いる方法以外にも、ナノインプリント法を用いる方法、自己組織化組成物を用いる方法等も用いることができる。

[0157] [基板パターン形成工程]

本工程では、上記レジストパターンをマスクとしてエッチングする。上記中間層を有さない場合はレジスト下層膜、基板の順に順次エッチングを行う。上記中間層を有する場合は中間層、レジスト下層膜、基板の順に順次エッチングを行う。このエッチングの方法としては、ドライエッチング、ウェットエッチング等が挙げられる。これらの中で、基板パターンの形状をより優れたものとする観点から、ドライエッチングが好ましい。このドライエッチ

ングには、例えば酸素プラズマ等のガスプラズマなどが用いられる。上記エッチングの後、所定のパターンを有する基板が得られる。

[0158] <レジスト下層膜>

本発明のレジスト下層膜は、当該レジスト下層膜形成用組成物から形成される。当該レジスト下層膜は、上述の当該レジスト下層膜形成用組成物から形成されるので、平坦性及び表面塗布性に優れている。

実施例

[0159] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。各種物性値の測定方法を以下に示す。

[0160] [M_w及びM_n]

[A] 化合物のM_w及びM_nは、東ソー社のGPCカラム（「G2000HXL」2本及び「G3000HXL」1本）を用い、流量：1.0 mL／分、溶出溶媒：テトラヒドロフラン、カラム温度：40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフ（検出器：示差屈折計）により測定した。

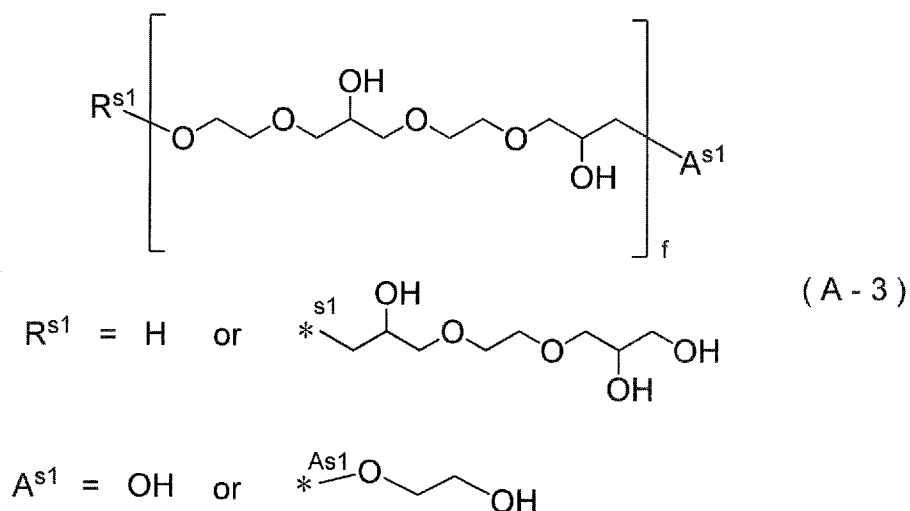
[0161] <[A] 化合物の合成>

[合成例1]

コンデンサー、温度計及び攪拌装置を備えた反応装置に、ジオールとしてのエチレングリコール100質量部及びジエポキシ化合物としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル100質量部を仕込み、パラトルエンスルホン酸1水和物を1質量部添加し、60℃に昇温して6時間反応させた。反応溶液に水を加えて洗浄し、下記式（A-3）で表される化合物（A-3）を得た。化合物（A-3）にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、化合物（A-3）の濃度が20質量%となるよう調整した。得られた化合物（A-3）のM_wは1,100であり、M_w／M_nは1.3であった。

[0162]

[化14]

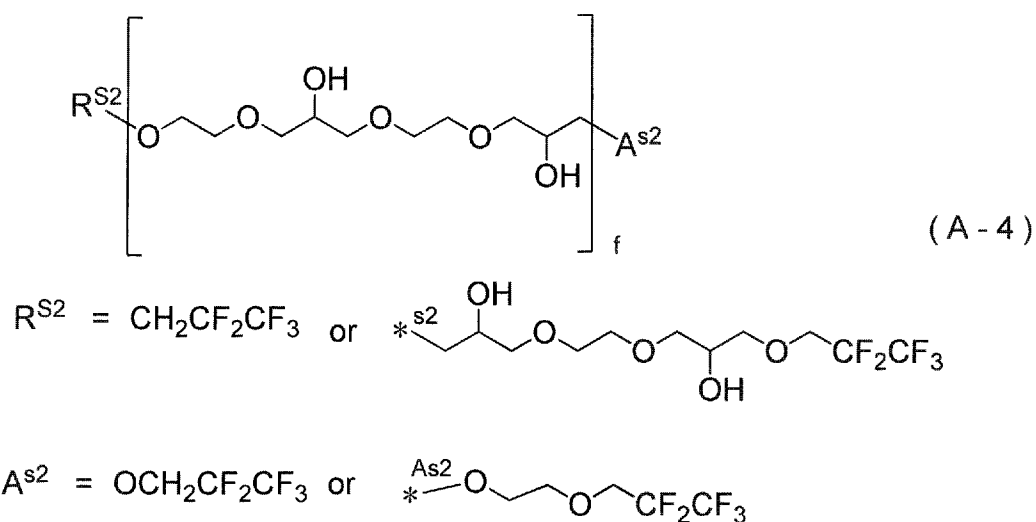


[0163] [合成例2]

コンデンサー、温度計及び攪拌装置を備えた反応装置に、合成例1で得られた化合物(A-3) 100質量部、テトラヒドロフラン200質量部、t-ブトキシカリウム250質量部及びフッ素化剤としての2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルトシラート250質量部を添加した。添加後60℃に昇温して5時間反応させた。反応溶液に10質量%塩酸を加えて反応をクエンチし、酢酸エチルで抽出し、下記式(A-4)で表される化合物を得た。得られた化合物(A-4)のMwは1, 300であり、Mw/Mnは1.3であった。

[0164]

[化15]



[0165] [合成例3～7]

下記表1に示すジオール、ジエポキシ化合物及びフッ素化剤を合成例1及び合成例2と同じモル数使用した以外は、合成例1及び合成例2と同様の操作を行うことによって、下記式(A-5)～(A-9)で表される化合物を合成した。

[0166]

[表1]

	[A] 化合物	ジオール	ジエポキシ化合物	フッ素化剤	Mw
合成例1	A-3	エチレングリコール	エチレングリコールジグリシジルエーテル	—	1,100
合成例2	A-4	エチレングリコール	エチレングリコールジグリシジルエーテル	2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルトシラート	1,300
合成例3	A-5	1,4-ジヒドロキシシクロヘキサン	エチレングリコールジグリシジルエーテル	2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルトシラート	1,600
合成例4	A-6	1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ブチン	エチレングリコールジグリシジルエーテル	—	1,300
合成例5	A-7	1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ブチン	エチレングリコールジグリシジルエーテル	2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルトシラート	1,500
合成例6	A-8	1,4-ベンゼンジメタノール	エチレングリコールジグリシジルエーテル	—	1,300
合成例7	A-9	1,4-ベンゼンジメタノール	エチレングリコールジグリシジルエーテル	2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルトシラート	1,500

[0167] <レジスト下層膜形成用組成物の調製>

レジスト下層膜形成用組成物の調製に用いた〔A〕化合物、〔B〕化合物、〔C〕溶媒、〔D〕酸発生剤及び〔E〕架橋剤を以下に示す。

[0168] (〔A〕化合物)

A-1 : 下記式 (A-1) で表される化合物

A-2 : 下記式 (A-2) で表される化合物

A-3 : 下記式 (A-3) で表される化合物

A-4 : 下記式 (A-4) で表される化合物

A-5 : 下記式 (A-5) で表される化合物

A-6 : 下記式 (A-6) で表される化合物

A-7 : 下記式 (A-7) で表される化合物

A-8 : 下記式 (A-8) で表される化合物

A-9 : 下記式 (A-9) で表される化合物

a-1 : 下記式 (a-1) で表される化合物

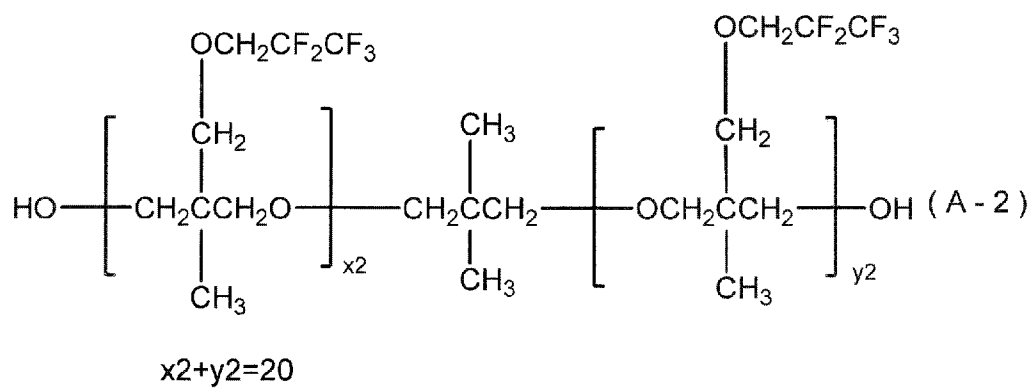
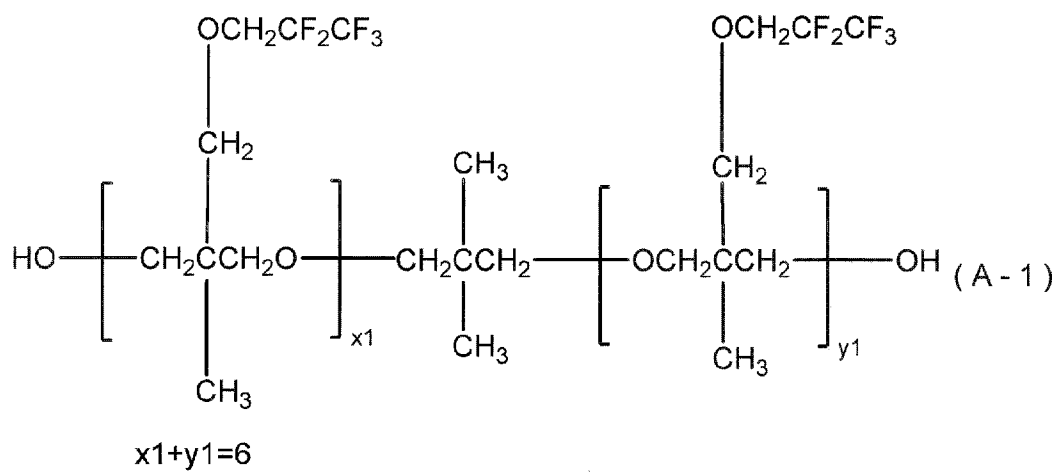
a-2 : 下記式 (a-2) で表される化合物 (2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール-ジポリオキシエチレンエーテル (竹本油脂社の「タケサーフK-465」))

a-3 : 下記式 (a-3) で表される化合物

a-4 : 下記式 (a-4) で表される化合物

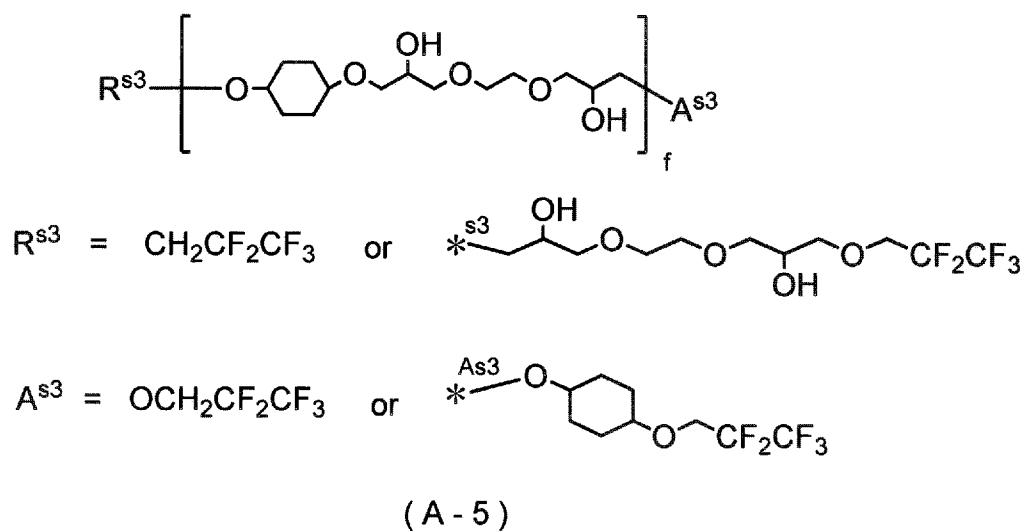
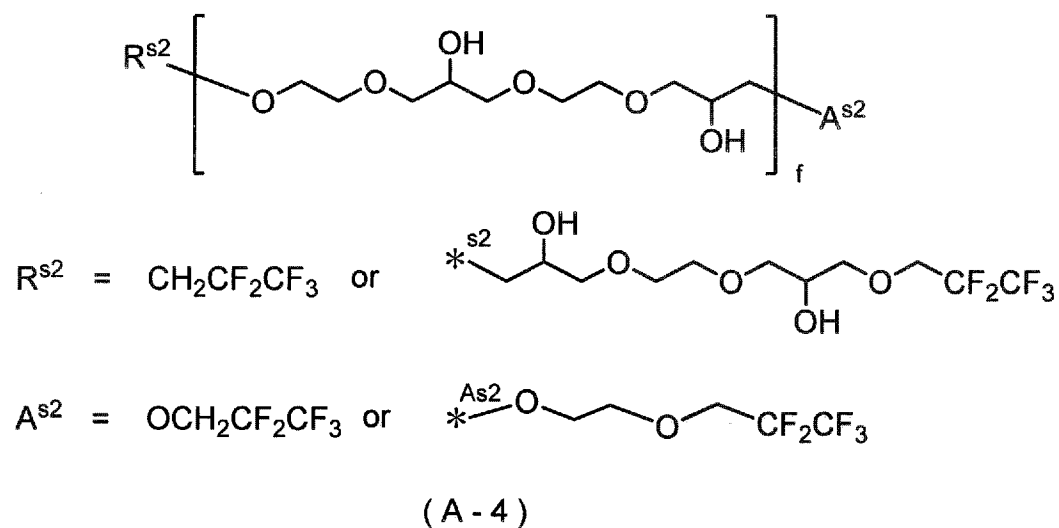
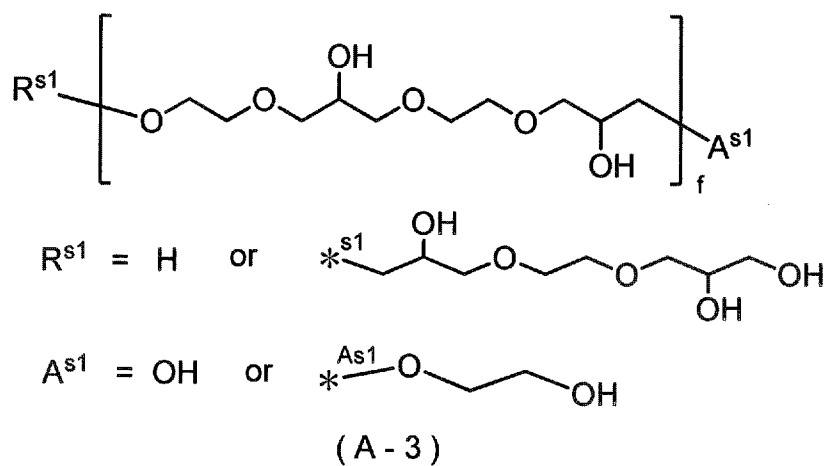
[0169]

[化16]



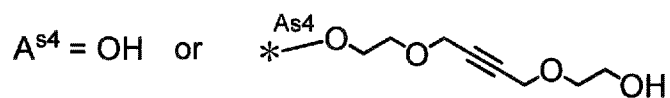
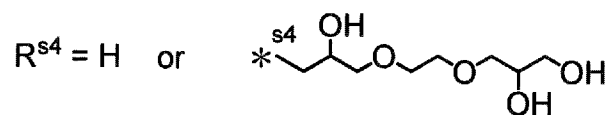
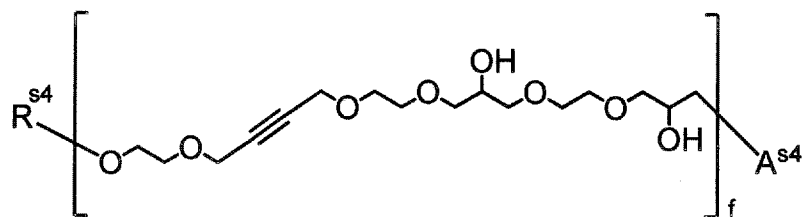
[0170]

[化17]

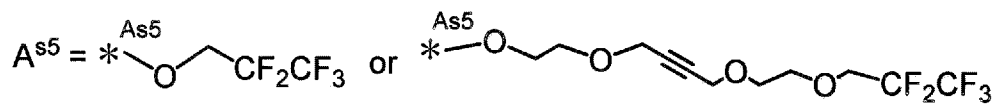
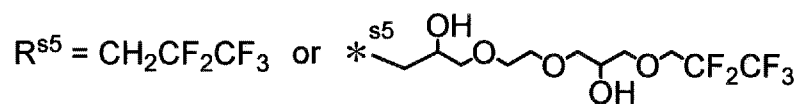
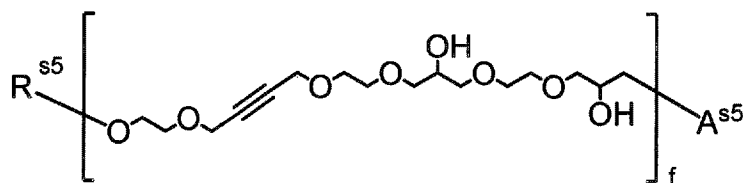


[0171]

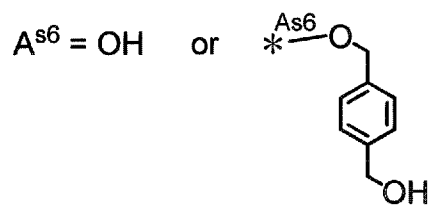
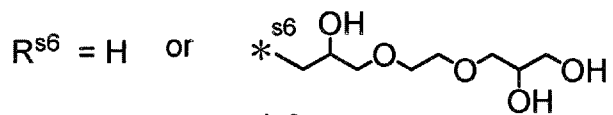
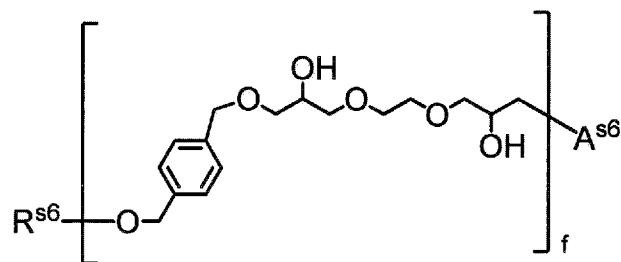
[化18]



(A - 6)



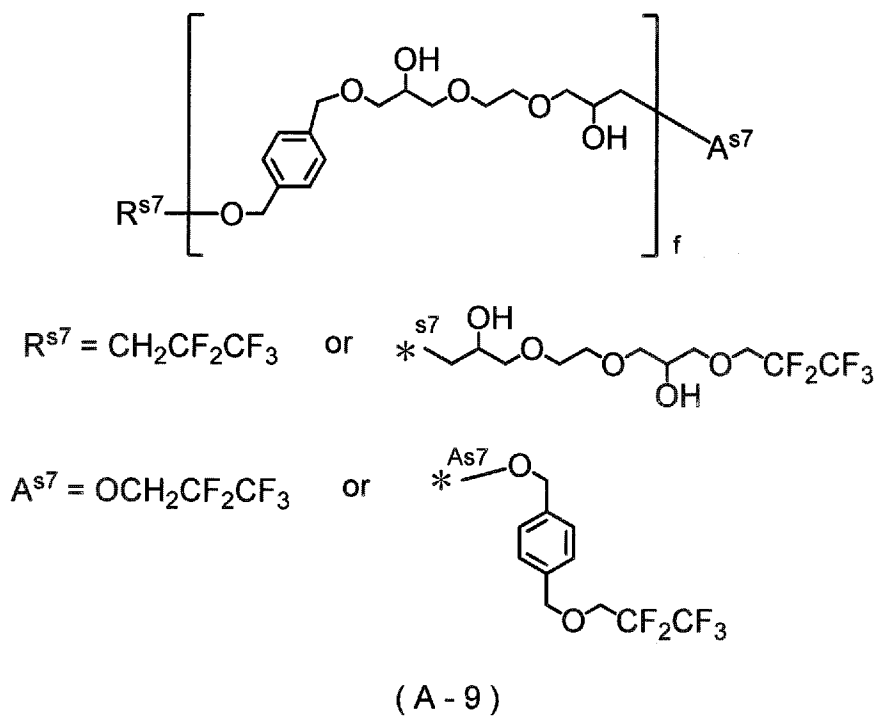
(A - 7)



(A - 8)

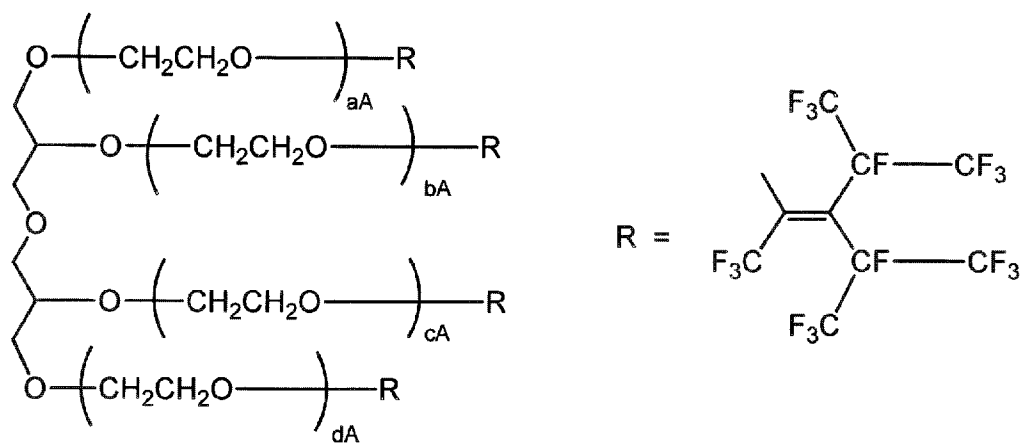
[0172]

[化19]

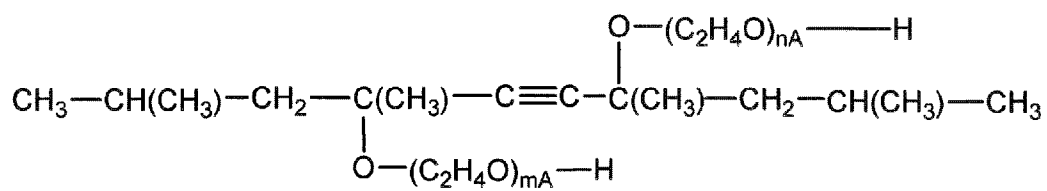


[0173]

[化20]



(a - 1)



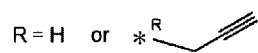
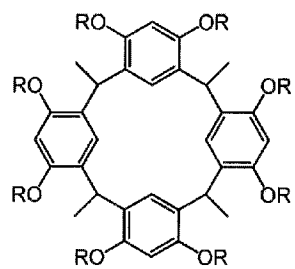
(a - 2)

[0174]

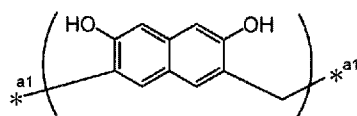
- B-1 : 下記式 (B-1) で表される樹脂
- B-2 : 下記式 (B-2) で表される構造単位を有する樹脂
- B-3 : 下記式 (B-3) で表される樹脂
- B-4 : 下記式 (B-4) で表される構造単位を有する樹脂
- B-5 : 下記式 (B-5) で表される構造単位を有する樹脂
- B-6 : 下記式 (B-6) で表される樹脂
- B-7 : 下記式 (B-7) で表される化合物
- B-8 : 下記式 (B-8) で表される樹脂
- B-9 : 下記式 (B-9) で表される樹脂
- B-10 : 下記式 (B-10) で表される樹脂
- B-11 : 下記式 (B-11) で表される構造単位を有する樹脂
- B-12 : 下記式 (B-12) で表される化合物
- B-13 : 下記式 (B-13) で表される化合物
- B-14 : 下記式 (B-14) で表される構造単位を有する樹脂
- B-15 : 下記式 (B-15) で表される構造単位を有する樹脂
- B-16 : 下記式 (B-16) で表される樹脂

[0176]

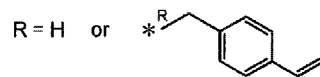
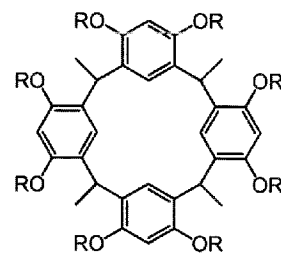
[化22]



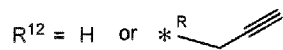
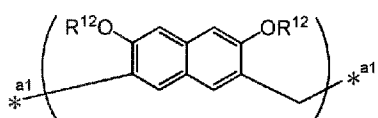
(B - 1)



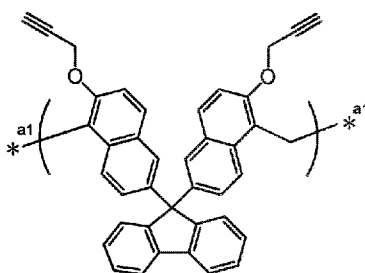
(B - 2)



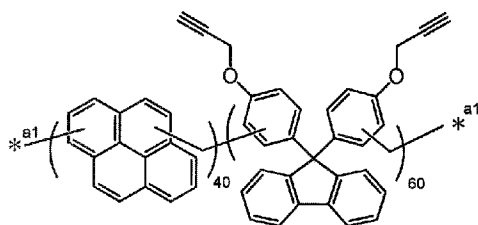
(B - 3)



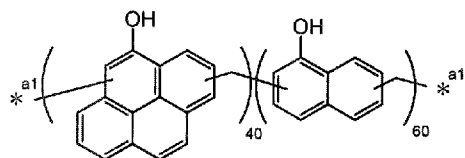
(B - 4)



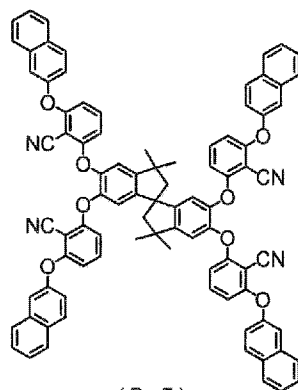
(B-5)



(B - 6)



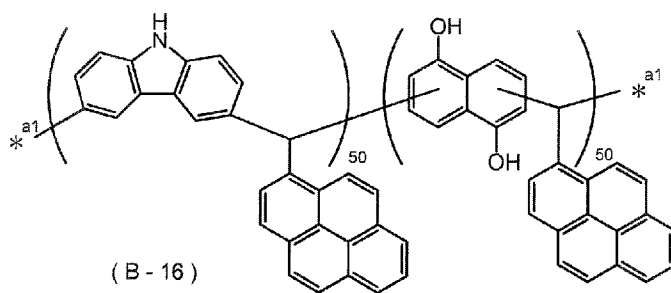
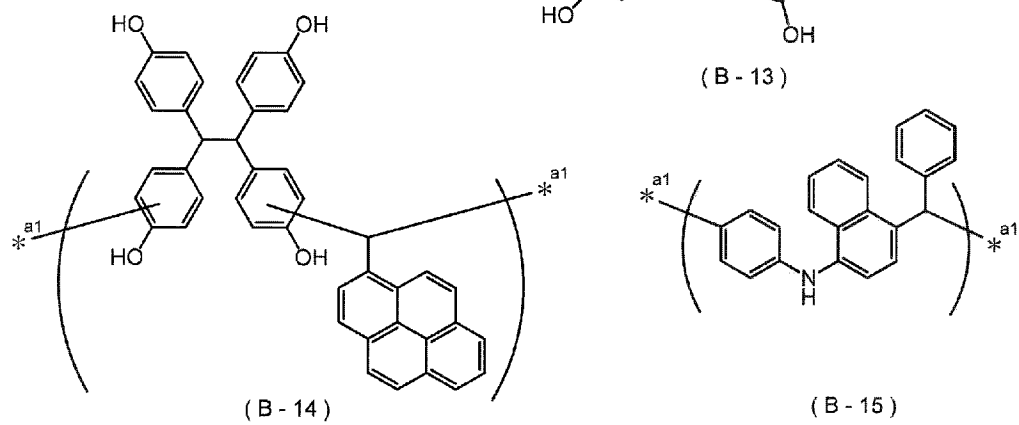
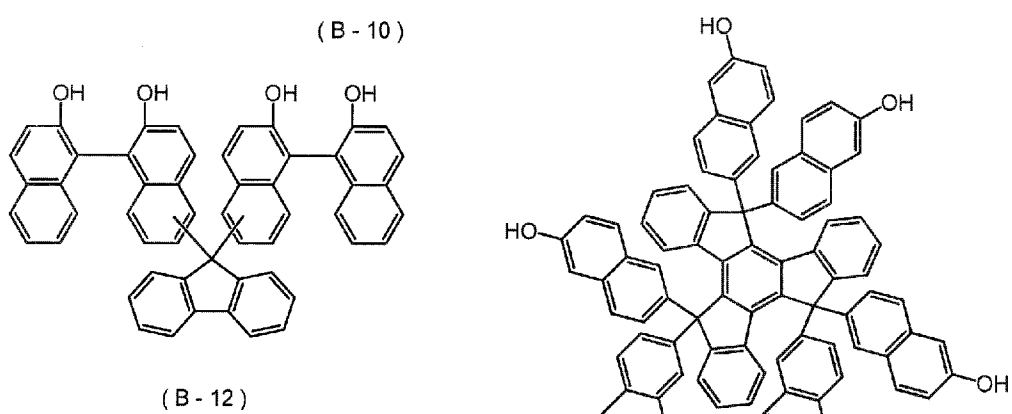
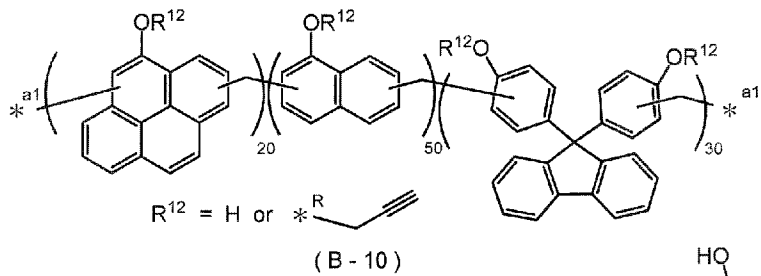
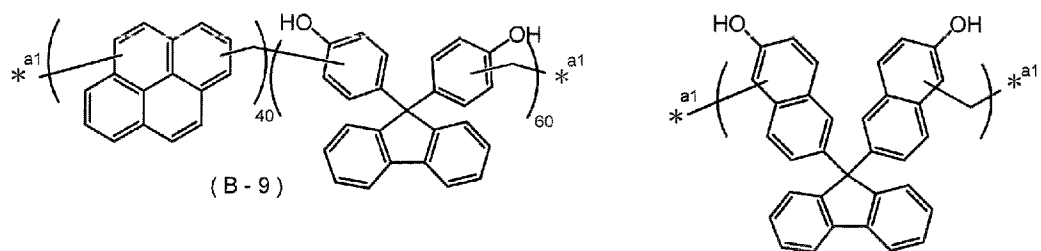
(B - 8)



(B-7)

[0177]

[化23]



[0178] ([C] 溶媒)

C-1: 酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル

C-2: シクロヘキサノン

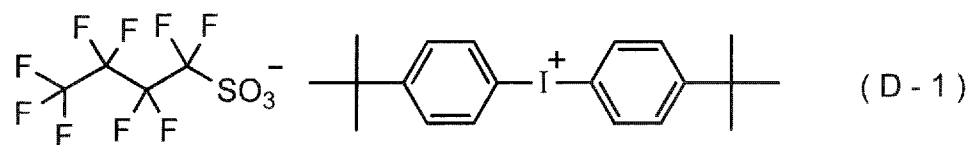
C-3: 乳酸エチル

C-4: プロピレングリコールモノメチルエーテル

[0179] ([D] 酸発生剤)

D-1: ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート(下記式(D-1)で表される化合物)

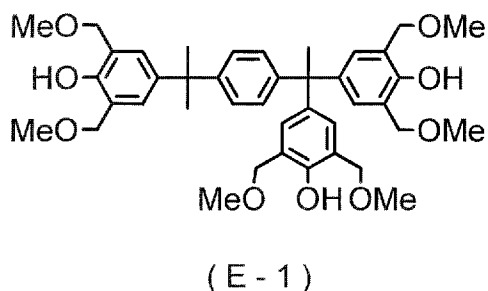
[0180] [化24]



[0181] ([E] 架橋剤)

E-1: 4, 4'-(1-(4-(1-(4-ヒドロキシ-3, 5-ビス(メトキシメチル)フェニル)-1-メチルエチル)フェニル)エチリデン)ビス(2, 6-ビス(メトキシメチル)フェノール)(下記式(E-1)で表される化合物)

[0182] [化25]



[0183] [実施例1]

[A] 化合物としての(A-1) 0.08質量部と、[B] 化合物としての(B-1) 9.92質量部とを、[C] 溶媒としての(C-1) 90質量

部に溶解した。この溶液を孔径0.1 μm のメンブランフィルターでろ過して、実施例1のレジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0184] [実施例2～26及び比較例1～5]

下記表2及び表3に示す種類及び含有量の各成分を用いた以外は、実施例1と同様に操作して、各レジスト下層膜形成組成物を調製した。表2及び表3中の「－」は該当する成分を使用しなかったことを示す。

[0185] <評価>

上記調製したレジスト下層膜形成用組成物について、下記項目について下記方法により評価した。評価結果を下記表2及び表3に合わせて示す。なお、レジスト下層膜における平均厚みの測定は、分光エリプソメータ（J. A. WOOLLAM社の「M2000D」）を用いて行った。

[0186] [基板への塗布性]

上記調製したレジスト下層膜形成用組成物を、基板としてのシリコンウエハ上にスピコート法により塗布した。その後、大気雰囲気下にて250℃で60秒間焼成（ベーク）し、平均厚み200nmのレジスト下層膜を形成した。このレジスト下層膜が形成されたシリコンウエハの表面を、目視及び光学顕微鏡を用いて観察した。基板への塗布性は、異常なくレジスト下層膜が形成できた場合は「A」と、ピンホールやストリーション等の不具合を生じた場合を「B」と評価した。

[0187] [平坦性]

平坦性の評価には、45nmの線幅で深さ200nmのライン及び45nmのスペースを有するパターン部分と、パターンがない非加工部分とを有するSiO₂基板を用いた。この基板上に上記調製したレジスト下層膜形成用組成物をスピコート法により塗布した。スピコートの回転速度は、上記「基板への塗布性」において、平均厚み200nmのレジスト下層膜を形成する場合と同じとした。次いで、大気雰囲気下にて250℃で60秒間焼成（ベーク）した。このレジスト下層膜で被覆された上記SiO₂基板の断面形状を走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ社の「S-4800」）にて

観察し、パターン部分に被覆されたレジスト下層膜の又は非加工部分に被覆された下層膜の厚みの最大値と最小値の差 ($\Delta F T$) を平坦性の指標とした。平坦性は、この $\Delta F T$ が 15 nm 未満の場合は「A」（非常に良好）と、15 nm 以上 25 nm 未満の場合は「B」（良好）、25 nm 以上 35 nm 未満の場合は「C」（不良）、35 nm 以上の場合は「D」（非常に不良）と評価した。

[0188] [静的接触角 (°)]

基板としての 8 インチシリコンウエハ上に、上記調製した各レジスト下層膜形成用組成物をスピコート法により塗布し、ホットプレート上において 250℃ で 60 秒間焼成（ベーク）し、平均厚み 200 nm のレジスト下層膜を形成した。その後、接触角測定装置（KRUS 社の「DSA-10」）を使用し、室温：23℃、湿度：45%、常圧の環境下で、次の手順により速やかに静的接触角を測定した。

[0189] 接触角測定装置におけるウエハステージ位置を調整し、この調整したステージ上に上記レジスト下層膜を形成したウエハをセットした。次に、針に水を注入し、上記セットしたウエハ上に水滴を形成可能な初期位置に上記針の位置を微調整した。その後、この針から 9.8 μL / 分の速度で水を排出させて上記ウエハ上に 6.5 μL の水滴を形成し、この水滴から針を引き抜いた。次いで、水滴を形成してから 2 秒後より 4 秒間かけて同じポイントで 10 回静的接触角を連続測定した。この操作を異なる水滴形成場所で 3 回行い、計 30 点の測定値を平均して静的接触角の値とした。

[0190] [表面塗布性]

上記基板への塗布性の評価と同様にして、レジスト下層膜を形成した。このレジスト下層膜の表面に、中間膜形成組成物としてのポリシロキサン組成物（JSR 社の「NFC SOG080」）をスピコート法により塗布した。次に、大気雰囲気下にて 250℃ で 60 秒間焼成（ベーク）し、中間膜を形成した。このレジスト下層膜及び中間層の 2 層からなる膜を目視及び光学顕微鏡を用いて観察した。表面塗布性は、ピンホールやストレーション等

の不具合が観察されず異常なくレジスト下層膜及び中間層が形成できた場合を「A」、ピンホールやストリエーション等の不具合が観察された場合を「B」と評価した。

[0191]

[表2]

	[A]化合物		[B]化合物		[C]溶媒		[D]酸発生剤		[E]架橋剤		平坦性	基板 への 塗布性	静的 接触角 (°)	表面 塗布性
	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)				
実施例1	A-1	0.08	B-1	9.92	C-1	90	—	—	—	—	A	A	70	A
実施例2	A-1	0.005	B-1	9.995	C-1	90	—	—	—	—	A	A	59	A
実施例3	A-1	0.16	B-1	9.84	C-1	90	—	—	—	—	A	A	79	A
実施例4	A-2	0.08	B-1	9.92	C-1	90	—	—	—	—	B	A	71	A
実施例5	A-3	0.08	B-1	9.92	C-1	90	—	—	—	—	A	A	64	A
実施例6	A-4	0.08	B-1	9.92	C-1	90	—	—	—	—	A	A	68	A
実施例7	A-5	0.08	B-1	9.92	C-1	90	—	—	—	—	A	A	69	A
実施例8	A-6	0.08	B-1	9.92	C-1	90	—	—	—	—	A	A	66	A
実施例9	A-7	0.08	B-1	9.92	C-1	90	—	—	—	—	A	A	68	A
実施例10	A-8	0.08	B-1	9.92	C-1	90	—	—	—	—	B	A	69	A
実施例11	A-9	0.08	B-1	9.92	C-1	90	—	—	—	—	B	A	71	A
実施例12	A-1	0.08	B-2	9.92	C-1	90	—	—	—	—	A	A	69	A
実施例13	A-1	0.08	B-3	9.92	C-1	90	—	—	—	—	A	A	72	A
実施例14	A-1	0.08	B-4	9.92	C-1	90	—	—	—	—	A	A	67	A
実施例15	A-1	0.08	B-5	9.92	C-1	90	—	—	—	—	B	A	68	A
実施例16	A-1	0.08	B-6	9.92	C-1	90	—	—	—	—	B	A	70	A
実施例17	A-1	0.08	B-7	9.92	C-1/C-3	70/30	—	—	—	—	B	A	72	A
実施例18	A-1	0.08	B-8	9.92	C-1	90	—	—	—	—	B	A	69	A
実施例19	A-1	0.08	B-9	9.92	C-1	90	—	—	—	—	B	A	69	A
実施例20	A-1	0.08	B-10	9.92	C-1	90	—	—	—	—	A	A	72	A
実施例21	A-1	0.08	B-11	9.92	C-1	90	—	—	—	—	B	A	68	A
実施例22	A-1	0.08	B-12	9.92	C-1/C-3	30/70	—	—	—	—	B	A	68	A
実施例23	A-1	0.08	B-13	9.92	C-1/C-2	70/30	—	—	—	—	B	A	69	A
実施例24	A-1	0.08	B-14	9.92	C-2/C-4	30/70	—	—	—	—	B	A	68	A
実施例25	A-1	0.08	B-15	8.92	C-1	90	D-1	0.2	E-1	0.8	B	A	64	A
実施例26	A-1	0.08	B-16	8.92	C-2	90	D-1	0.2	E-1	0.8	B	A	69	A

[0192] [表3]

	[A]成分		[B]化合物		[C]溶媒		[D]酸発生剤		[E]架橋剤		平坦性	基板 への 塗布性	静的 接触角 (°)	表面 塗布性
	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)				
比較例1	—	—	B-1	10.00	C-1	90	—	—	—	—	C	B	57	B
比較例2	a-1	0.08	B-1	9.92	C-1	90	—	—	—	—	C	B	79	B
比較例3	a-2	0.08	B-1	9.92	C-1	90	—	—	—	—	D	A	83	B
比較例4	a-3	0.08	B-1	9.92	C-1	90	—	—	—	—	C	A	81	B
比較例5	a-4	0.08	B-1	9.92	C-1	90	—	—	—	—	D	A	79	B

[0193] 表 2 及び表 3 の結果から明らかなように、実施例のレジスト下層膜形成用組成物から形成されるレジスト下層膜は、基板への塗布性等の一般特性を満たすと共に、平坦性及び表面塗布性に共に優れる。これに対して、比較例のレジスト下層膜形成用組成物から形成されるレジスト下層膜は、平坦性、表面塗布性等が不十分であった。

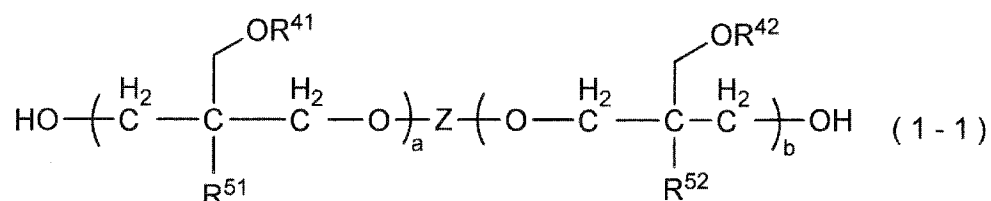
産業上の利用可能性

[0194] 本発明のレジスト下層膜形成用組成物によれば、平坦性に優れ、かつ表面塗布性に優れるレジスト下層膜を形成することができる。本発明のレジスト下層膜は、当該レジスト下層膜形成用組成物から形成されるので、平坦性及び表面塗布性に優れる。本発明のパターニングされた基板の製造方法によれば、当該レジスト下層膜を用いることにより、優れたパターン形状を有する基板を得ることができる。従って、これらは、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造等に好適に用いることができる。

請求の範囲

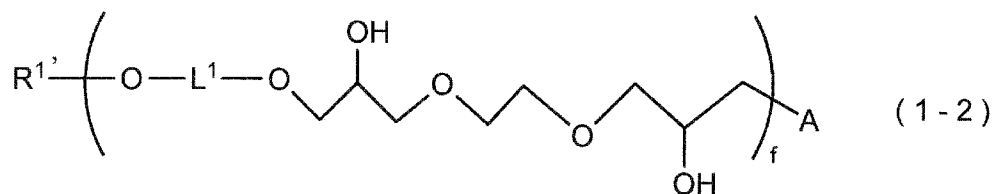
[請求項1] 下記式（１－１）又は下記式（１－２）で表される第１化合物と、
上記第１化合物以外の芳香環を有する第２化合物と、
溶媒と
を含有するレジスト下層膜形成用組成物。

[化1]



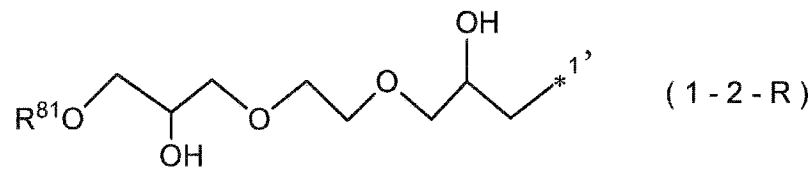
（式（１－１）中、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立して、水素原子又はフッ素化アルキル基である。 R^{51} 及び R^{52} は、それぞれ独立して、炭素数１～２０の１価の炭化水素基である。Ｚは、２価の連結基である。a及びbは、それぞれ独立して、１～１００の整数である。 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{51} 及び R^{52} がそれぞれ複数の場合、複数の R^{41} は同一でも異なってもよく、複数の R^{42} は同一でも異なってもよく、複数の R^{51} は同一でも異なってもよく、複数の R^{52} は同一でも異なってもよい。）

[化2]



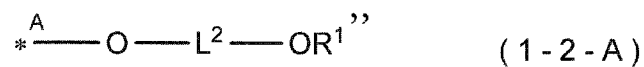
（式（１－２）中、 L^1 は、２価の連結基である。 $\text{R}^{1'}$ は、水素原子、フッ素化アルキル基又は下記式（１－２－Ｒ）で表される基である。Aは、ヒドロキシ基、フッ素化アルコキシ基又は下記式（１－２－A）で表される基である。fは、１～１００の整数である。）

[化3]



(式(1-2-R)中、R⁸¹は、水素原子又はフッ素化アルキル基である。*^{1'}は、上記式(1-2)においてAから最も離れている酸素原子に結合する部位を示す。)

[化4]



(式(1-2-A)中、L²は、2価の連結基である。R^{1'}は、水素原子又はフッ素化アルキル基である。*^Aは、上記式(1-2)においてR^{1'}から最も離れている—CH₂C(OH)CH₂—中の炭素原子に結合する部位を示す。)

[請求項2]

上記第2化合物がノボラック樹脂、レゾール樹脂、スチレン樹脂、アセナフチレン樹脂、インデン樹脂、ポリアリーレン樹脂、トリアジン樹脂、カリックスアレーン樹脂、フラーレン樹脂、分子量が100以上3,000以下の芳香環含有化合物又はこれらの組み合わせである請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項3]

上記第1化合物の上記第2化合物100質量部に対する含有量が、0.01質量部以上10質量部以下である請求項1又は請求項2に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項4]

請求項1、請求項2又は請求項3に記載のレジスト下層膜形成用組成物から形成されるレジスト下層膜。

[請求項5]

基板の一方の面側に請求項1、請求項2又は請求項3に記載のレジスト下層膜形成用組成物を塗工する工程と、

上記塗工工程により形成されたレジスト下層膜の上記基板とは反対

の面側にレジストパターンを形成する工程と、
上記レジストパターンをマスクとしてエッチングする工程と
を備えるパターンニングされた基板の製造方法。

[請求項6]

上記塗工工程後に、
上記塗工工程により形成されたレジスト下層膜の上記基板とは反対
の面側にシリコン含有膜を形成する工程
をさらに備え、
上記レジストパターン形成工程において、
レジストパターンを上記シリコン含有膜の上記基板とは反対の面側
に形成する請求項5に記載のパターンニングされた基板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/11(2006.01)i, G03F7/26(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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)

G03F7/09, G03F7/11

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-113209 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 May 2010 (20.05.2010), claims; paragraphs [0139] to [0152], surfactant A & US 2010/0119970 A1 claims; paragraphs [0215] to [0322], Surfactant A & TW 201033740 A	1-6

☒ 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

"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

"I" 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
25 August 2016 (25.08.16)

Date of mailing of the international search report
06 September 2016 (06.09.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068191

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-097002 A (Fujifilm Corp.), 20 May 2013 (20.05.2013), claims; paragraphs [0427] to [0445]; examples 4, 8, 12, 14, 18; referential example 4 & US 2014/0234761 A1 claims; examples 4, 8, 12, 14, 18; referential example 4 & WO 2013/062066 A1 & TW 201321894 A & KR 10-2014-0066784 A	1-5 6
X A	JP 2013-033227 A (Fujifilm Corp.), 14 February 2013 (14.02.2013), claims; paragraphs [0417] to [0438]; examples 2, 15 to 16, 18 to 19, 21, 23 to 25, 27 to 28, 30, 34, 44 & US 2014/0113223 A1 claims; examples 2, 15 to 16, 18 to 19, 21, 23 to 25, 27 to 28, 30, 34, 44 & WO 2013/002417 A1 & TW 201303507 A & CN 103649833 A & KR 10-2014-0043409 A	1-5 6
X A	JP 2003-345027 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 03 December 2003 (03.12.2003), claims; paragraph [0051], synthesis example 4; paragraphs [0058] to [0059], comparative examples 1 to 2 (Family: none)	1-2, 4-5 3, 6
P, X P, A	JP 2016-028416 A (Rohm and Haas Electronic Materials L.L.C.), 25 February 2016 (25.02.2016), claims; paragraphs [0087] to [0093], examples 6 to 11; paragraph [0097], example 15 & US 2016/0005641 A1 claims; examples 6 to 11, 15 & KR 10-2016-0004945 A & CN 105319839 A & TW 201609891 A	1-5 6
P, X P, A	JP 2015-129937 A (Rohm and Haas Electronic Materials Korea Ltd.), 16 July 2015 (16.07.2015), claims; paragraphs [0108] to [0122]; examples 1 to 3; comparative examples 1 to 3 & US 2015/0185614 A1 claims; examples 1 to 3; comparative examples 1 to 3 & KR 10-2015-0076604 A & TW 201541114 A & CN 105505146 A	1-5 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068191

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/026468 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 06 March 2008 (06.03.2008), claims & JP 4784784 B & US 2009/0311624 A1 claims & KR 10-2009-0046819 A & CN 101506736 A & TW 200821354 A	1-6
A	JP 2003-535352 A (Alliedsignal Inc.), 25 November 2003 (25.11.2003), claims & US 2002/0002265 A1 claims & WO 2000/038016 A1 & EP 1141778 A1 & AU 2590900 A & AT 320619 T & TW 235289 B & CN 1334931 A	1-6
A	JP 2009-251130 A (JSR Corp.), 29 October 2009 (29.10.2009), claims (Family: none)	1-6
A	JP 2002-006506 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 January 2002 (09.01.2002), claims (Family: none)	1-6
A	JP 2013-253227 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 19 December 2013 (19.12.2013), claims & US 2013/0302990 A1 claims & KR 10-2013-0125313 A & TW 201402650 A	1-6
P,A	WO 2015/122296 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 20 August 2015 (20.08.2015), claims & TW 201535056 A	1-6
A	WO 2009/141924 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 26 November 2009 (26.11.2009), paragraphs [0246], [0248], PF-6320 from OMNOVA & JP 2009-7560 A & CN 101547983 A & KR 10-2009-0096410 A & TW 200907425 A	1-6
A	JP 2010-107957 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 13 May 2010 (13.05.2010), paragraphs [0087] to [0088], PF656 from OMNOVA & KR 10-2010-0037547 A	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/068191

With respect to the "fullerene resin" set forth in claim 2, since a fullerene itself does not have an aromatic ring, it is not clear what kind of chemical structure the "fullerene resin" has as "a second compound having an aromatic ring".

In addition, it cannot be considered that a resin having what kind of chemical structure is able to be used as the "fullerene resin" is disclosed within the meaning of PCT Article 5 even by taking the description into consideration. Consequently, the "fullerene resin" is not fully supported within the meaning of PCT Article 6.

Consequently, the "fullerene resin" has been excluded from this international search on claim 2.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/11(2006.01)i, G03F7/26(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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））

Int.Cl. G03F7/09, G03F7/11,

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

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	JP 2010-113209 A（信越化学工業株式会社）2010.05.20, [特許請求の範囲], [0139] - [0152] 界面活性剤 A & US 2010/0119970 A1, Claims, [0215]-[0322] Surfactant A & TW 201033740 A	1-6

☒ 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、一般的技術水準を示すもの	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

25.08.2016

国際調査報告の発送日

06.09.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

倉持 俊輔

2H

3209

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 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 A	JP 2013-097002 A (富士フイルム株式会社) 2013.05.20, [特許請求の範囲], [0427] – [0445] 実施例4, 8, 12, 14, 18, 参考例4 & US 2014/0234761 A1, Claims, Ex.4, 8, 12, 14 and 18, Ref. Ex. 4 & WO 2013/062066 A1 & TW 201321894 A & KR 10-2014-0066784 A	1-5 6
X A	JP 2013-033227 A (富士フイルム株式会社) 2013.02.14, [特許請求の範囲], [0417] – [0438] 実施例2, 15 – 16, 18 – 19, 21, 23 – 25, 27 – 28, 30, 34, 44 & US 2014/0113223 A1, Claims, Ex.2, 15-16, 18-19, 21, 23-25, 27-28, 30, 34 and 44 & WO 2013/002417 A1 & TW 201303507 A & CN 103649833 A & KR 10-2014-0043409 A	1-5 6
X A	JP 2003-345027 A (日産化学工業株式会社) 2003.12.03, [特許請求の範囲], [0051] 合成例4, [0058] – [0059] 比較例1 – 2 (ファミリーなし)	1-2, 4-5 3, 6
P, X P, A	JP 2016-028416 A (ローム アンド ハース エレクトロニック マテ リアルズ エルエルシー) 2016.02.25, [特許請求の範囲], [0087] – [0093] 実施例6 – 11, [0097] 実施例15 & US 2016/0005641 A1, Claims, Ex.6-11 and 15 & KR 10-2016-0004945 A & CN 105319839 A & TW 201609891 A	1-5 6
P, X P, A	JP 2015-129937 A (ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・ マテリアルズ・コリア・リミテッド) 2015.07.16, [特許請求の範囲], [0108] – [0122] 実施例1 – 3, 比較例1 – 3 & US 2015/0185614 A1, Claims, Ex.1-3, Com.Ex.1-3 & KR 10-2015-0076604 A & TW 201541114 A & CN 105505146 A	1-5 6
A	WO 2008/026468 A1 (日産化学工業株式会社) 2008.03.06, 請求の範囲 & JP 4784784 B & US 2009/0311624 A1, Claims & KR 10-2009-0046819 A & CN 101506736 A & TW 200821354 A	1-6

C (続き) . 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
A	JP 2003-535352 A (アライドシグナル・インコーポレイテッド) 2003.11.25, [特許請求の範囲] & US 2002/0002265 A1, Claims & WO 2000/038016 A1 & EP 1141778 A1 & AU 2590900 A & AT 320619 T & TW 235289 B & CN 1334931 A	1-6
A	JP 2009-251130 A (J S R株式会社) 2009.10.29, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2002-006506 A (日立化成工業株式会社) 2002.01.09, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2013-253227 A (信越化学工業株式会社) 2013.12.19, [特許請求の範囲] & US 2013/0302990 A1, Claims & KR 10-2013-0125313 A & TW 201402650 A	1-6
P, A	WO 2015/122296 A1 (日産化学工業株式会社) 2015.08.20, 請求の範囲 & TW 201535056 A	1-6
A	WO 2009/141924 A1 (三菱化学株式会社) 2009.11.26, [O 2 4 6], [O 2 4 8] OMNOVA 社製 PF-6320 & JP 2009-7560 A & CN 101547983 A & KR 10-2009-0096410 A & TW 200907425 A	1-6
A	JP 2010-107957 A (東京応化工業株式会社) 2010.05.13, [O O 8 7] - [O O 8 8] OMNOVA 社製 PF656 & KR 10-2010-0037547 A	1-6

請求項2に記載の「フラーレン樹脂」は、フラーレン自体が芳香環を有していないので、「芳香環を有する第2化合物」としてどのような化学構造を有しているのか不明瞭である。

また、明細書を参照しても、「フラーレン樹脂」としてどのような化学構造の樹脂を用いることができるのかPCT第5条の意味において開示されているとはいえず、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

したがって、請求項2についての調査は「フラーレン樹脂」を除いて行った。