

(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6月20日(20.06.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/128190 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/044231
- (22) 国際出願日: 2023年12月11日(11.12.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- 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).

- (30) 優先権データ: 添付公開書類:
特願 2022-200212 2022年12月15日(15.12.2022) JP 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(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: 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). 田村 護(TAMURA Mamoru); 〒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,

(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: This composition for forming a resist underlayer film comprises a polymer (A), a compound having a hydrophobic substituent (B), and a solvent (C).

(57) 要約: ポリマー (A)、疎水性置換基を有する化合物 (B) 及び溶剤 (C) を含む、レジスト下層膜形成用組成物。



WO 2024/128190 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ー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ー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）、微細なレジストパターンを高感度で形成できることが挙げられる。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、微細なレジストパターンを高感度で形成できる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] ポリマー（A）、疎水性置換基を有する化合物（B）及び溶剤（C）を含む、レジスト下層膜形成用組成物。

[2] 前記ポリマー（A）が、イソシアヌル酸系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、アクリル系ポリマー及びポリエーテルの少なくともいずれかである、[1]に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[3] 前記ポリマー（A）が、単位構造中にヒドロキシ基を有するポリマーである、[1]又は[2]に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[4] 前記化合物（B）の前記疎水性置換基が、置換されていてもよいアリール基、又は置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基である、[1]から[3]のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[5] 前記溶剤（C）が、アルキレングリコールモノアルキルエーテル

及び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からなる群より選択される少なくとも一種を含む、[1]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。

[6] 架橋剤(D)を更に含む、[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] 前記架橋剤(D)が、アミノプラスト架橋剤及びフェノプラスト架橋剤からなる群より選択される少なくとも1種である、[6]に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[8] 硬化触媒(E)を更に含む、[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] 半導体基板と、
[9]に記載のレジスト下層膜と、
を備える積層体。

[11] 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。

[12] 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、微細なレジストパターンを高感度で形成できる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、ポリマー (A)、化合物 (B)、及び溶剤 (C) を含む。

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

レジスト下層膜形成用組成物に疎水性置換基を有する化合物 (B) を含有させることにより、疎水性置換基を有する化合物 (B) を含有しない場合と比べて、微細なレジストパターンを高感度で形成することができる。

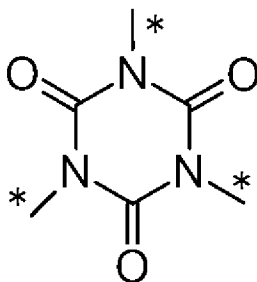
[0010] <ポリマー (A)>

ポリマー (A) としては、特に制限されない。

ポリマー (A) は、例えば、有機ポリマーである。

[0011] ポリマー (A) は、例えば、イソシアヌル酸系ポリマーである。イソシアヌル酸系ポリマーとは、以下のイソシアヌル酸骨格を有するポリマーを指す。

[化1]



(式中、*は、結合手を表す。)

なお、*で表される結合手の一つは、水素原子と結合していてもよい。

[0012] また、ポリマー (A) は、例えば、ポリエステル系ポリマーである。ポリ

エステル系ポリマーとは、少なくとも主鎖にエステル結合を有するポリマーを指す。ポリエステル系ポリマー中のエステル結合は、例えば、 $-CO-X$ 基（ X は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は炭素原子数1～4のアルコキシ基を表す。）と、ヒドロキシ基又はエポキシ基との反応によって、形成される。

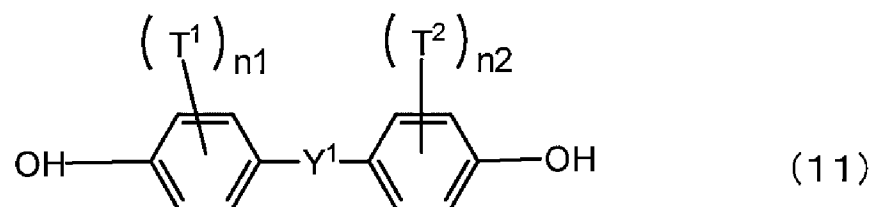
なお、あるポリマーがイソシアヌル酸骨格を有しかつ主鎖にエステル結合を有する場合、そのポリマーは、イソシアヌル酸系ポリマーであり、かつポリエステル系ポリマーでもある。

[0013] また、ポリマー（A）は、例えば、アクリル系ポリマーである。アクリル系ポリマーは、例えば、重合性不飽和結合を有する基を有する化合物の重合性不飽和結合が重合してなるポリマーである。アクリル系ポリマーは、ホモポリマーであってもよいし、コポリマーであってもよい。重合性不飽和結合を有する基としては、例えば、（メタ）アクリロイル基、ビニルアリアル基（例えば、スチリル基）、ビニルオキシ基、アリル基などが挙げられる。

[0014] また、ポリマー（A）は、例えば、ポリエーテルである。ポリエーテルは、例えば、フェノール性ヒドロキシ基を2つ有する化合物と、エポキシ基を2つ有する化合物との反応生成物である。

ポリエーテルとしては、例えば、WO 2022/071468に記載のポリマーが挙げられる。そのようなポリマーは、例えば、下記式（11）で表される化合物（B）から誘導されるポリマーである。

[化2]



（式（11）中、 Y^1 は単結合、酸素原子、硫黄原子、ハロゲン原子若しくは炭素原子数6～40のアリアル基で置換されてもよい炭素原子数1～10のアルキレン基又はスルホニル基を表し、 T^1 及び T^2 は炭素原子数1～10の

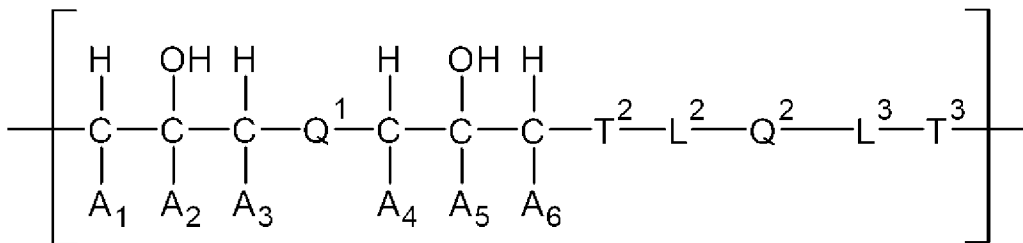
アルキル基を表し、 n_1 及び n_2 は各々独立して 0～4 の整数を表す。)

ポリマーは、例えば、化合物 (B) と、化合物 (B) と反応可能な化合物 (C) との反応生成物である。

[0015] ポリマー (A) は、例えば、単位構造中にヒドロキシ基を有するポリマーである。ヒドロキシ基は、例えば、2級炭素原子に結合するヒドロキシ基である。

[0016] ポリマー (A) は、例えば、下記式 (P) で表される単位構造を有するポリマーであってもよい。下記式 (P) で表される単位構造を有するポリマーは、例えば、WO 2022/196662 に記載のポリマー (式 (P) で表される単位構造を有するポリマー) であってもよい。

[化3]



(P)

(式 (P) 中、 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 及び A_6 は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基又はエチル基を表す。

Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立して、複素環構造又は炭素原子数 6～40 の芳香族環構造を含む 2 価の有機基を表す。

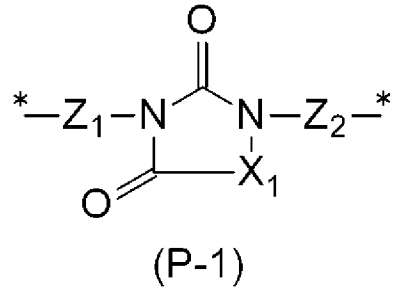
T^2 及び T^3 は、それぞれ独立して、単結合、エステル結合又はエーテル結合を表す。

L^2 及び L^3 は、それぞれ独立して、単結合、置換されていてもよい炭素原子数 1～10 のアルキレン基又は置換されていてもよい炭素原子数 2～10 のアルケニレン基を表す。)

[0017] 式 (P) で表される単位構造の具体例を追記する。

[0018] Q^1 としては、例えば、下記式 (P-1) で表される構造が挙げられる。

[化4]

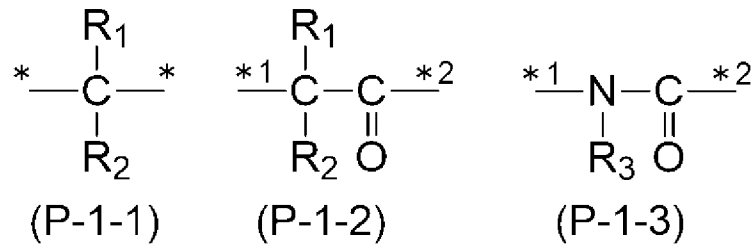


(式 (P-1) 中、 X_1 は、下記式 (P-1-1)、下記式 (P-1-2) 又は下記式 (P-1-3) を表す。

Z_1 及び Z_2 は、それぞれ独立して、単結合、又は下記式 (P-1-4) を表す。

(*は、結合手を表す。)

[化5]

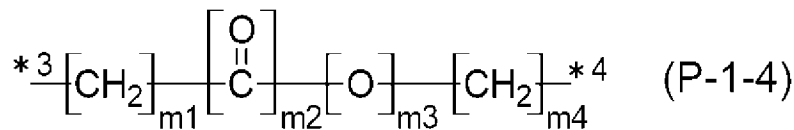


(式 (P-1-1) 及び (P-1-2) 中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、酸素原子若しくは硫黄原子で中断されていてもよい炭素原子数 1~10 のアルキル基、酸素原子若しくは硫黄原子で中断されていてもよい炭素原子数 2~10 のアルケニル基、酸素原子若しくは硫黄原子で中断されていてもよい炭素原子数 2~10 のアルキニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、該フェニル基は、炭素原子数 1~6 のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数 1~6 のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基及び炭素原子数 1~6 のアルキルチオ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの 1 価の基で置換されていてもよい。 R_1 と R_2 は互いに結合して炭素原子数 3~6 の環を形成していてもよい。*は結合手を表す。*1 は炭素原子に結合する結合手を表す。*2 は窒素原子に結合する結合手を表す。

式 (P-1-3) 中、 R_3 は、水素原子、酸素原子若しくは硫黄原子で中断

されていてもよい炭素原子数 1～10 のアルキル基、酸素原子若しくは硫黄原子で中断されていてもよい炭素原子数 2～10 のアルケニル基、酸素原子若しくは硫黄原子で中断されていてもよい炭素原子数 2～10 のアルキニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、該フェニル基は、炭素原子数 1～6 のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数 1～6 のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基及び炭素原子数 1～6 のアルキルチオ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの 1 価の基で置換されていてもよい。*1 は炭素原子に結合する結合手を表す。*2 は窒素原子に結合する結合手を表す。)

[化6]



(式 (P-1-4) 中、 $m1$ は 0～4 の整数であり、 $m2$ は 0 又は 1 であり、 $m3$ は 0 又は 1 であり、 $m4$ は 0～2 の整数である。ただし、 $m3$ が 1 の場合、 $m1$ 及び $m2$ は同時に 0 にならない。*3 は式 (P-1) 中の窒素原子に結合する結合手を表す。*4 は結合手を表す。)

[0019] 本明細書において、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。

本明細書において、アルキル基としては、直鎖状に限らず分岐状でもよく環状でもよい。直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、n-ヘキシル基などが挙げられる。環状のアルキル基（シクロアルキル基）としては、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

本明細書において、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-ペンチルオキシ基、イソプロポキシ基などが挙げられる。

本明細書において、アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、n-ペンチルチオ基、イソプロピルチオ基などが挙げられる。

本明細書において、アルケニル基としては、例えば、エテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-1-エテニル基、1-ブテニ

ル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基などが挙げられる。

本明細書において、アルキニル基としては、上記「アルケニル基」に挙げられたアルケニル基の2重結合が3重結合に置き換えられている基が挙げられる。

本明細書において、アルケニルオキシ基としては、例えば、ビニルオキシ基、1-プロペニルオキシ基、2-n-プロペニルオキシ基（アリルオキシ基）、1-n-ブテニルオキシ基、プレニルオキシ基などが挙げられる。

本明細書において、アルキニルオキシ基としては、例えば、2-プロピニルオキシ基、1-メチル-2-プロピニルオキシ基、2-メチル-2-プロピニルオキシ基、2-ブチニルオキシ基、3-ブチニルオキシ基などが挙げられる。

本明細書において、アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基などが挙げられる。

本明細書において、アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシなどが挙げられる。

本明細書において、アリールカルボニル基としては、例えば、フェニルカルボニル基などが挙げられる。

本明細書において、アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。

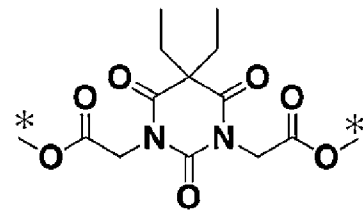
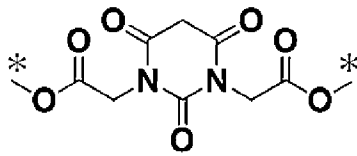
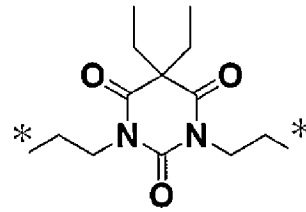
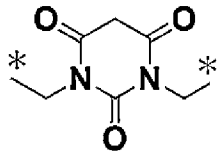
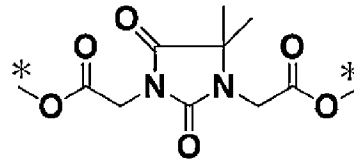
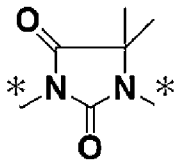
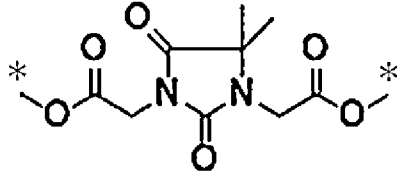
本明細書において、アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、1,3-プロピレン基、2,2-プロピレン基、1-メチルエチレン基、1,4-ブチレン基、1-エチルエチレン基、1-メチルプロピレン基、2-メチルプロピレン基、1,5-ペンチレン基、1-メチルブチレン基、2-メチルブチレン基、1,1-ジメチルプロピレン基、1,2-ジメチルプロピレン基、1-エチルプロピレン基、2-エチルプロピレン基、1,6-ヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,8-オクチレン基、2-エチルオクチレン基、1,9-ノニレン基及び1,10-デシレン基等

が挙げられる。

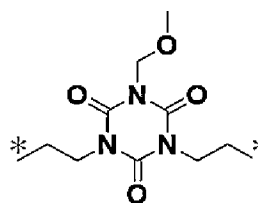
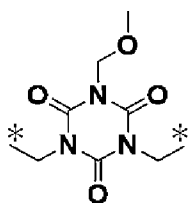
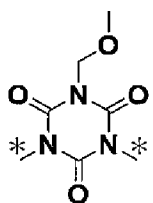
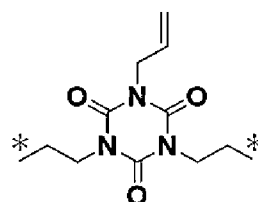
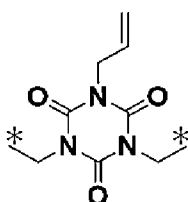
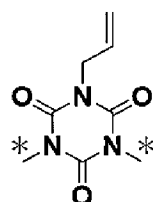
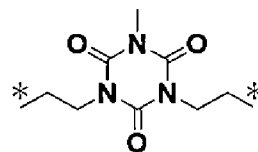
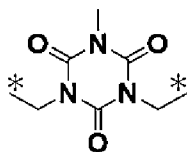
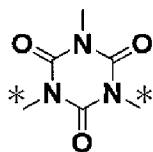
[0020] 式 (P-1) で表される構造としては、例えば、以下の構造が挙げられる

。

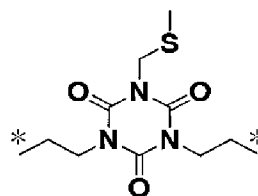
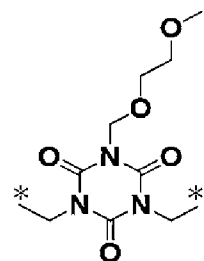
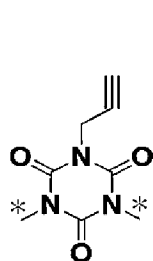
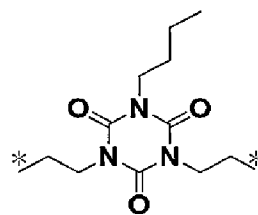
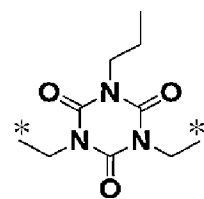
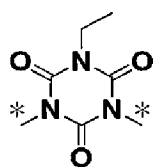
[化7]



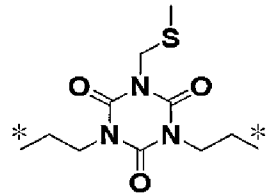
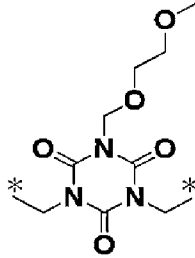
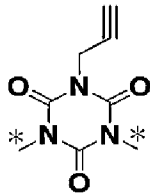
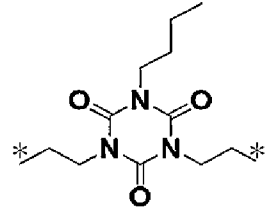
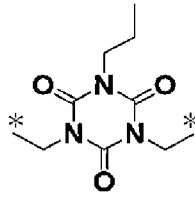
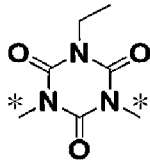
[化8]



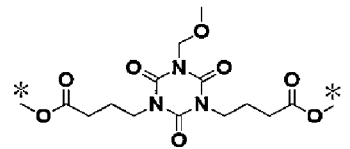
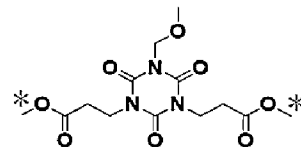
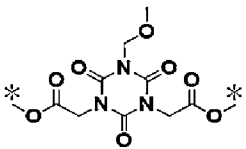
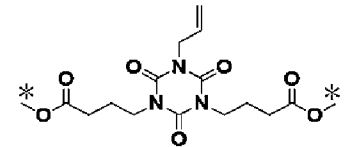
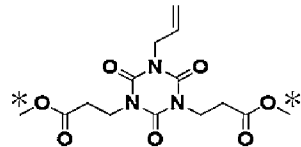
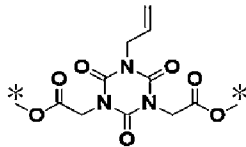
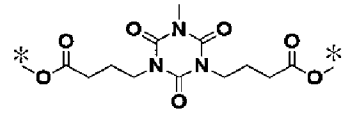
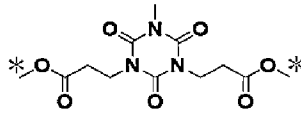
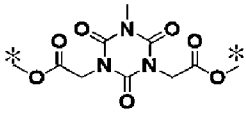
[化9]



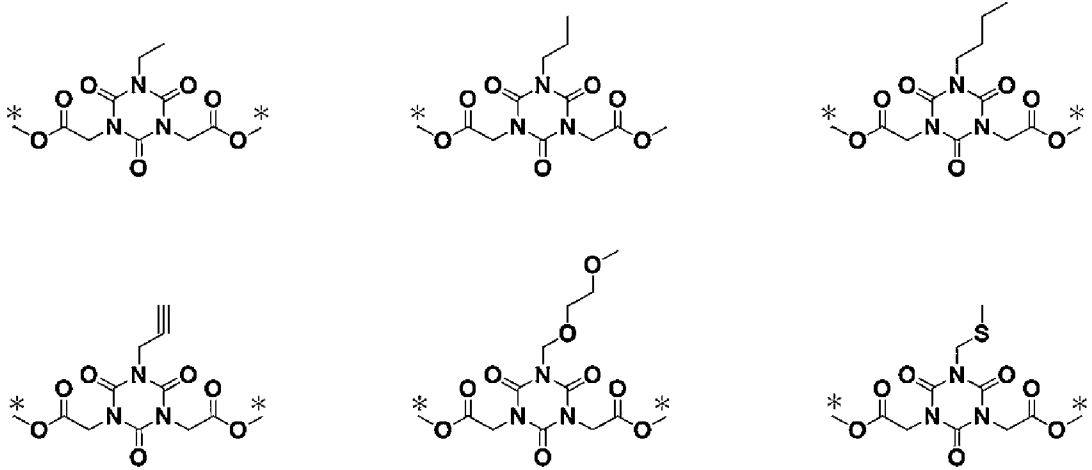
[化10]



[化11]



[化12]



(*は、結合手を表す。)

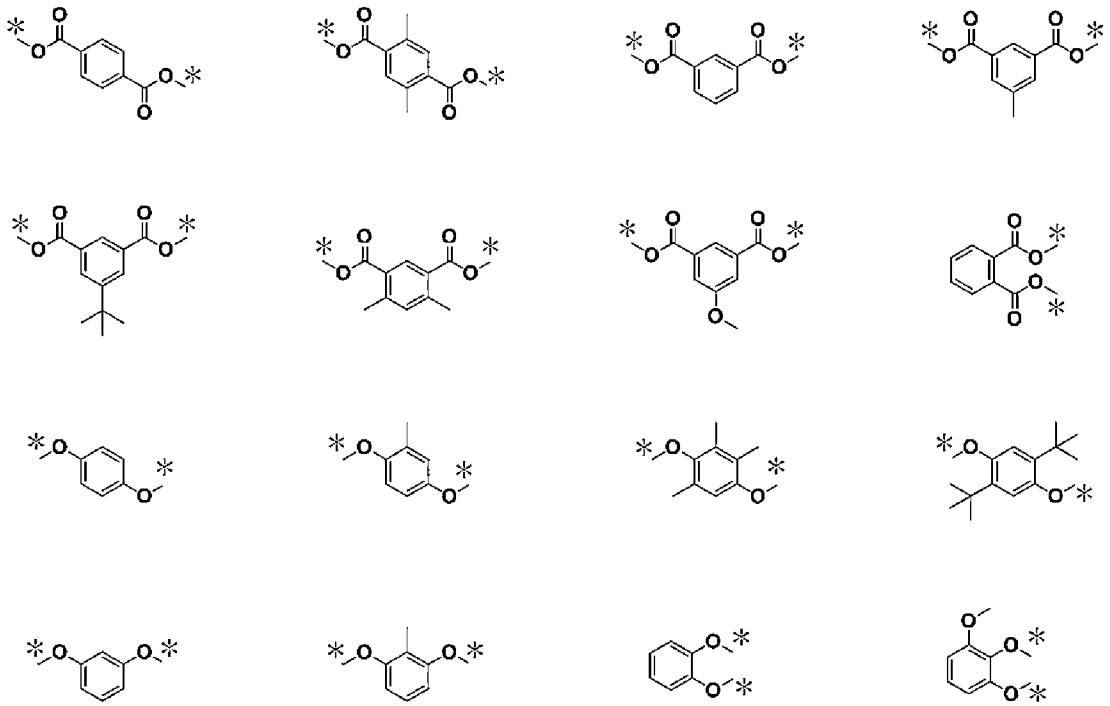
[0021] Q¹及びQ²における炭素原子数6～40の芳香族環としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、アセナフテン、フルオレン、トリフェニレン、フェナレン、フェナントレン、インデン、インダン、インダセン、ピレン、クリセン、ペリレン、ナフタセン、ペンタセン、コロネン、ヘプタセン、ベンゾ[a]アントラセン、ジベンゾフェナントレン、ジベンゾ[a, j]アントラセンから誘導される芳香族環が挙げられる。これらの中でもベンゼン、ナフタレン及びアントラセンから選ばれることが好ましい。

[0022] Q¹及びQ²における、炭素原子数6～40の芳香族環構造を含む2価の有機基としては、例えば、置換基を有していてもよい炭素原子数6～40の2価の芳香族基が挙げられる。

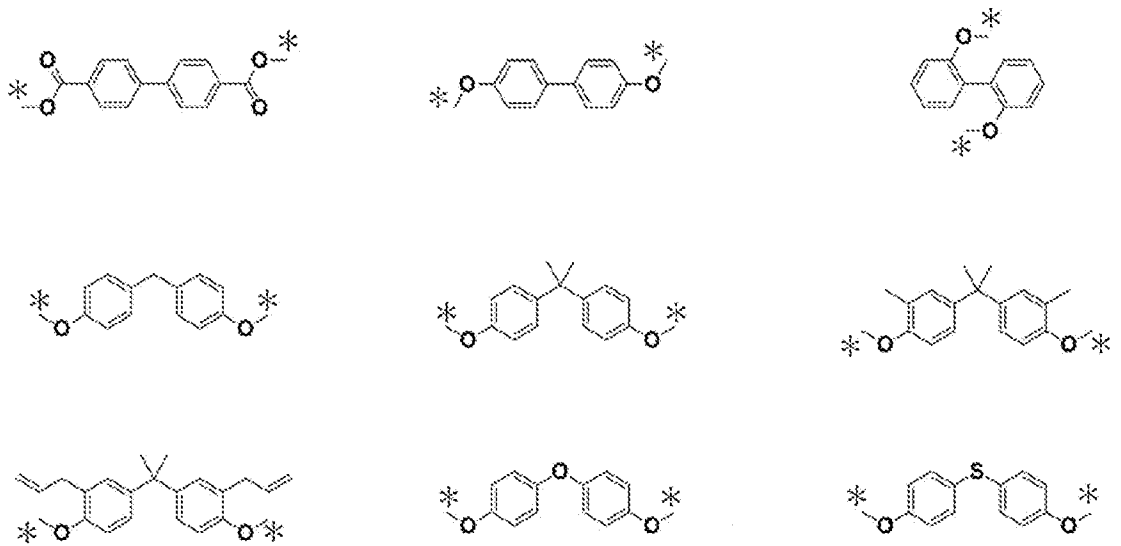
置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のアルコキシ基などが挙げられる。

[0023] 式(P)中の-T²-L²-Q²-L³-T³-としては、例えば、以下の2価の有機基が挙げられる。

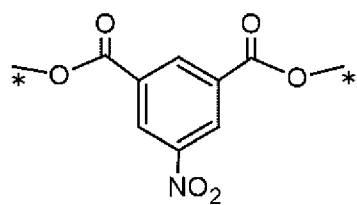
[化13]



[化14]



[化15]

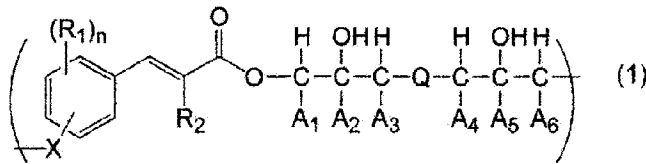


(*は、結合手を表す。)

[0024] ポリマー (A) は、例えば、以下に説明する、WO2009/008446、WO2011/074494、WO2013/018802などに記載のポリマーであってもよい。

[0025] ・WO2009/008446に記載の下記式(1)で表される繰り返しの単位構造を有するポリマー。

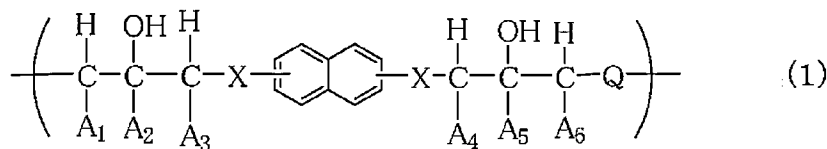
[化16]



(式(1)中、 R_1 はメトキシ基、炭素原子数1~13のアルキル基またはハロゲン原子を表し、 n は0~4の整数を表し、 R_2 は水素原子、シアノ基、フェニル基、炭素原子数1乃至13のアルキル基またはハロゲン原子を表し、 X はエーテル結合またはエステル結合を表し、 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 及び A_6 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基またはエチル基を表し、 Q は2つの炭素原子間の2価の有機基を表す。)

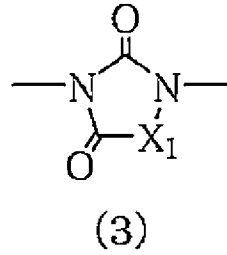
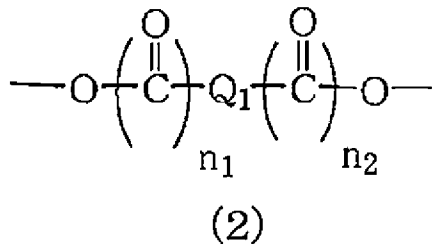
[0026] ・WO2011/074494に記載の下記式(1)で表される繰り返しの単位構造を有するポリマー。

[化17]



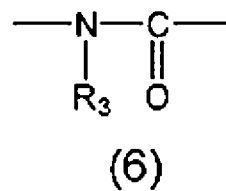
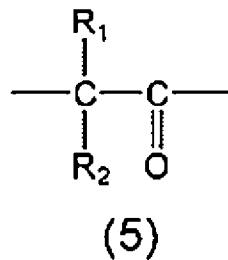
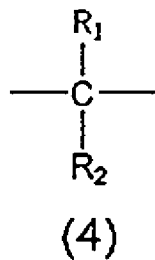
(式(1)中、 X はエステル結合あるいはエーテル結合を表す。 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 、及び A_6 は、それぞれ水素原子、メチル基またはエチル基を表し、 Q は下記式(2)又は下記式(3)を表す。)

[化18]



(式 (2) 及び (3) 中 Q_1 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基、またはアントリレン基を表し、そして、前記フェニレン基、ナフチレン基、及びアントリレン基は、それぞれ、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数 1 ~ 6 のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよく、 n_1 及び n_2 はそれぞれ 0 または 1 の数を表し、 X_1 は下記式 (4)、下記式 (5) または下記式 (6) を表す。)

[化19]

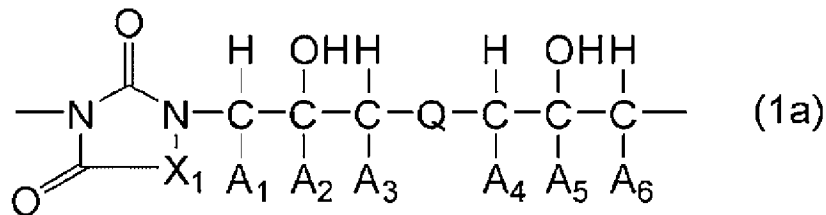


(式 (4)、(5) 及び (6) 中 R^1 及び R^2 はそれぞれ、水素原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 6 のアルケニル基、ベンジル基またはフェニル基を表し、そして、前記ベンジル基及びフェニル基は、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数 1 ~ 6 のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよく、また、 R^1 と R^2 は互いに結合して炭素原子数 3 ~ 6 の環を形成していてもよく、 R^3 は炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素原子数 2 ~ 6 のアルケニル基、ベンジル基また

はフェニル基を表し、そして、前記ベンジル基及びフェニル基は、炭素原子数 1～6 のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数 1～6 のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数 1～6 のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。）

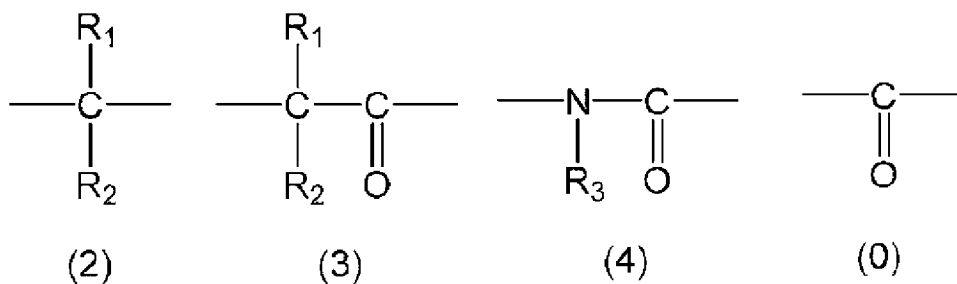
[0027] WO 2013/018802 に記載の下記式 (1a) の構造を有するポリマー

[化20]



(式 (1a) 中、 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 、及び A_6 は、それぞれ、水素原子、メチル基またはエチル基を表し、 X_1 は下記式 (2)、下記式 (3)、下記式 (4)、又は下記式 (0) を表す。Q は下記式 (5) または下記式 (6) を表す。)

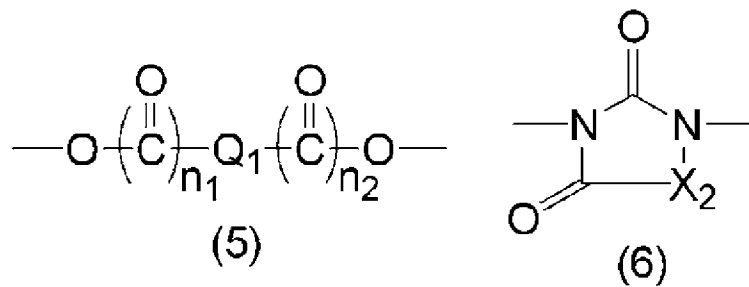
[化21]



(式 (2)、(3)、(4) 及び (0) 中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～6 のアルキル基、炭素原子数 3～6 のアルケニル基、ベンジル基またはフェニル基を表し、そして、前記炭素原子数 1～6 のアルキル基、炭素原子数 3～6 のアルケニル基、ベンジル基及びフェニル基は、炭素原子数 1～6 のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数 1～6 のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基及び炭素原子数 1～6 のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換さ

れていてもよく、また、 R_1 と R_2 は互いに結合して炭素原子数3～6の環を形成していてもよく、 R_3 はハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数3～6のアルケニル基、ベンジル基またはフェニル基を表し、そして、前記フェニル基は、炭素原子数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数1～6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。）

[化22]

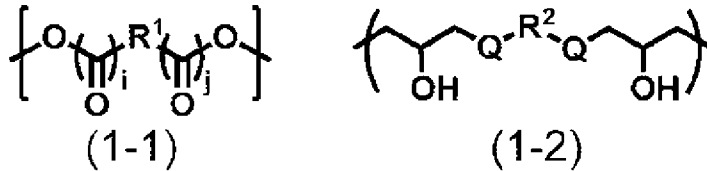


(式(5)及び(6)中 Q_1 は炭素原子数1～10のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基、またはアントリレン基を表し、そして、前記アルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基、及びアントリレン基は、それぞれ、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～7のカルボニルオキシアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、フェニル基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、炭素原子数1～6のアルキルチオ基、ジスルフィド基を有する基、カルボキシル基又はそれらの組み合わせからなる基で置換されていてもよく、 n_1 及び n_2 はそれぞれ0または1の数を表し、 X_2 は前記式(2)、前記式(3)、前記式(4)又は前記式(0)を表す。)

[0028] また、ポリマー(A)は、WO2020/026834に記載されている、主鎖に少なくとも1つの $-C(=O)-O-$ 基を含む繰り返し構造単位及び側鎖に少なくとも1つのヒドロキシ基を含む繰り返し構造単位を有するか、又は主鎖に少なくとも1つの $-C(=O)-O-$ 基を含みかつ側鎖に少なくとも1つのヒドロキシ基を含む繰り返し構造単位を有する樹脂であってよい。

[0029] さらに、ポリマー（A）は、下記式（1-1）で表される繰り返し構造単位及び下記式（1-2）で表される繰り返し構造単位を有する共重合体であってよい。

[化23]

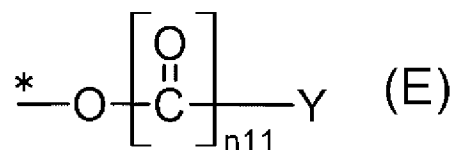


（式（1-1）、（1-2）中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に、炭素原子数2～20の直鎖状、分岐状又は環状の官能基を含む二価の有機基を表し、該有機基は硫黄原子、窒素原子又は酸素原子を少なくとも1つ有してもよく、 i 及び j はそれぞれ独立に0又は1を表し、2つのQはそれぞれ単結合、 ---O--- 基又は ---C(=O)---O--- 基を表し、ただし、 i 及び j の両方が0の場合は、2つのQのうち少なく1つのQは ---C(=O)---O--- 基を表す。）

[0030] なお、ポリマー（A）に関して、WO2022/196662、WO2009/008446、WO2011/074494、WO2013/018802、WO2020/026834、WO2022/071468に記載のポリマーの内容は、全てが明示されたと同程度に本明細書に組み込まれるものである。

[0031] ポリマー（A）は、下記式（E）で表される構造を有していてもよい。式（E）で表される構造は、例えば、ポリマー（A）の末端（片末端又は両末端）に位置する。

[化24]



（式（E）中、Yは、1価の基を表す。 $n11$ は、0又は1を表す。）

[0032] 式（E）中のYにおける1価の基としては、例えば、炭素原子数1～30の1価の有機基が挙げられる。

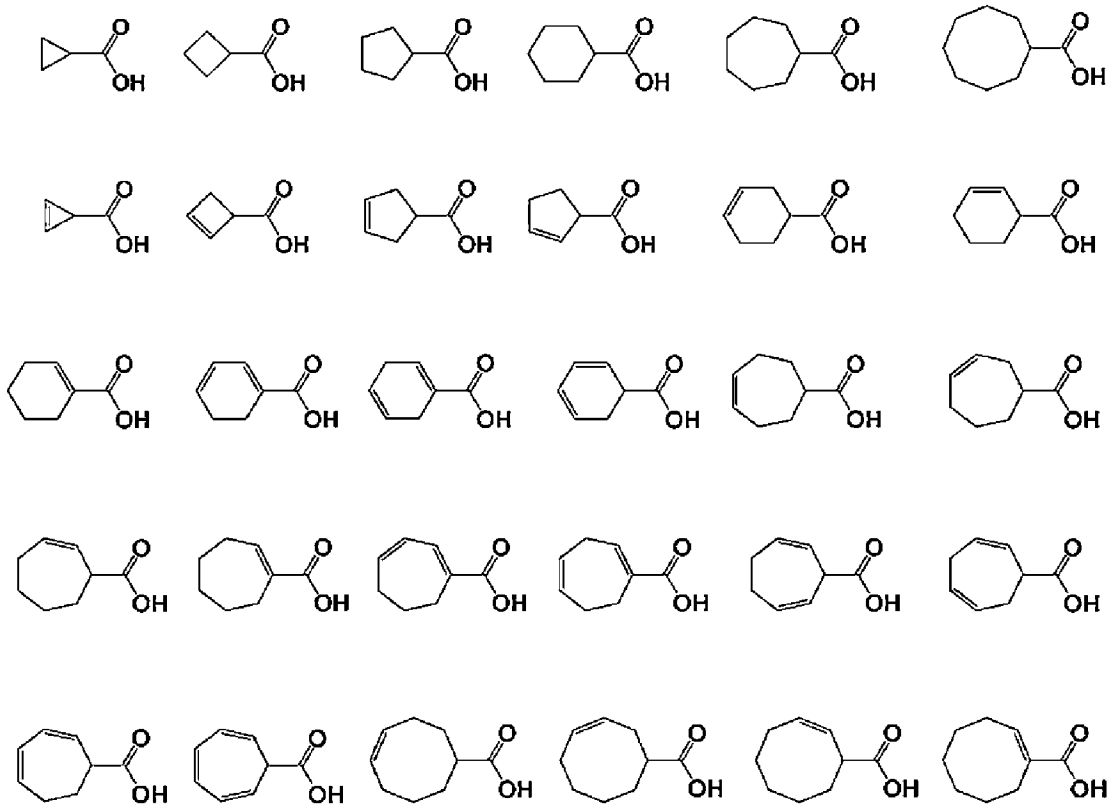
式 (E) 中の Y としては、例えば、置換基で置換されていてもよい脂肪族環から水素原子を 1 つ除いた 1 価の残基、置換基で置換されていてもよい 1 価の芳香族基が挙げられる。

置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、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。

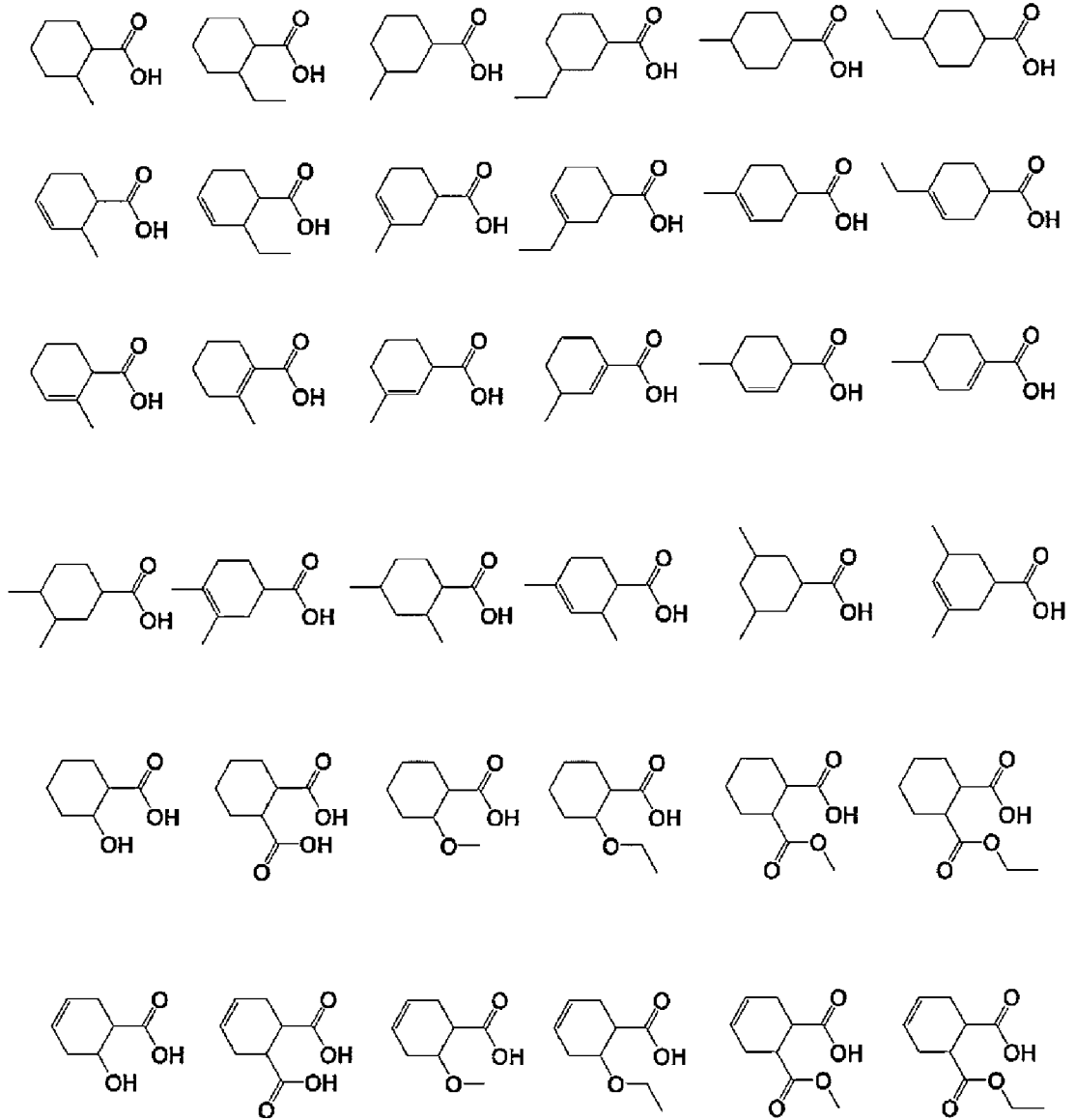
置換基で置換されていてもよい 1 価の芳香族基における芳香族基としては、例えば、芳香族炭化水素基が挙げられる。芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられる。

[0033] 式 (E A) 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。

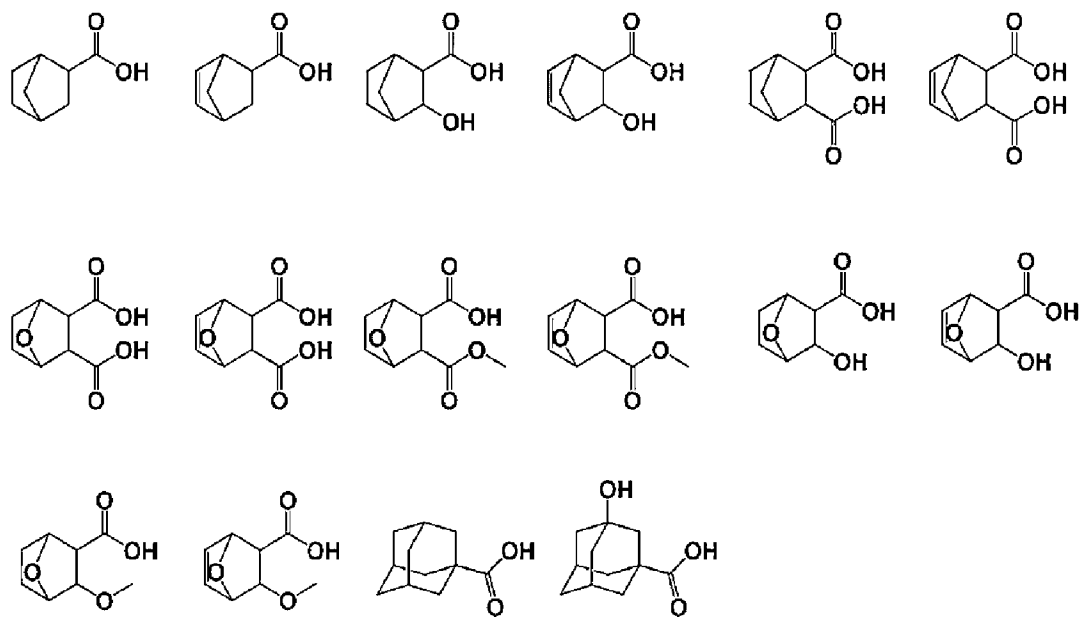
[化25]



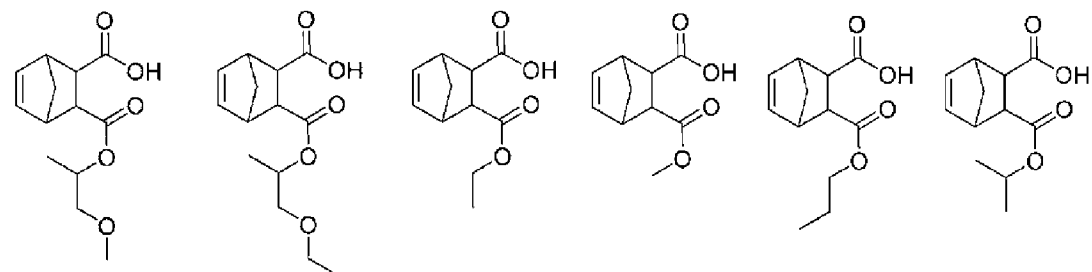
[化26]



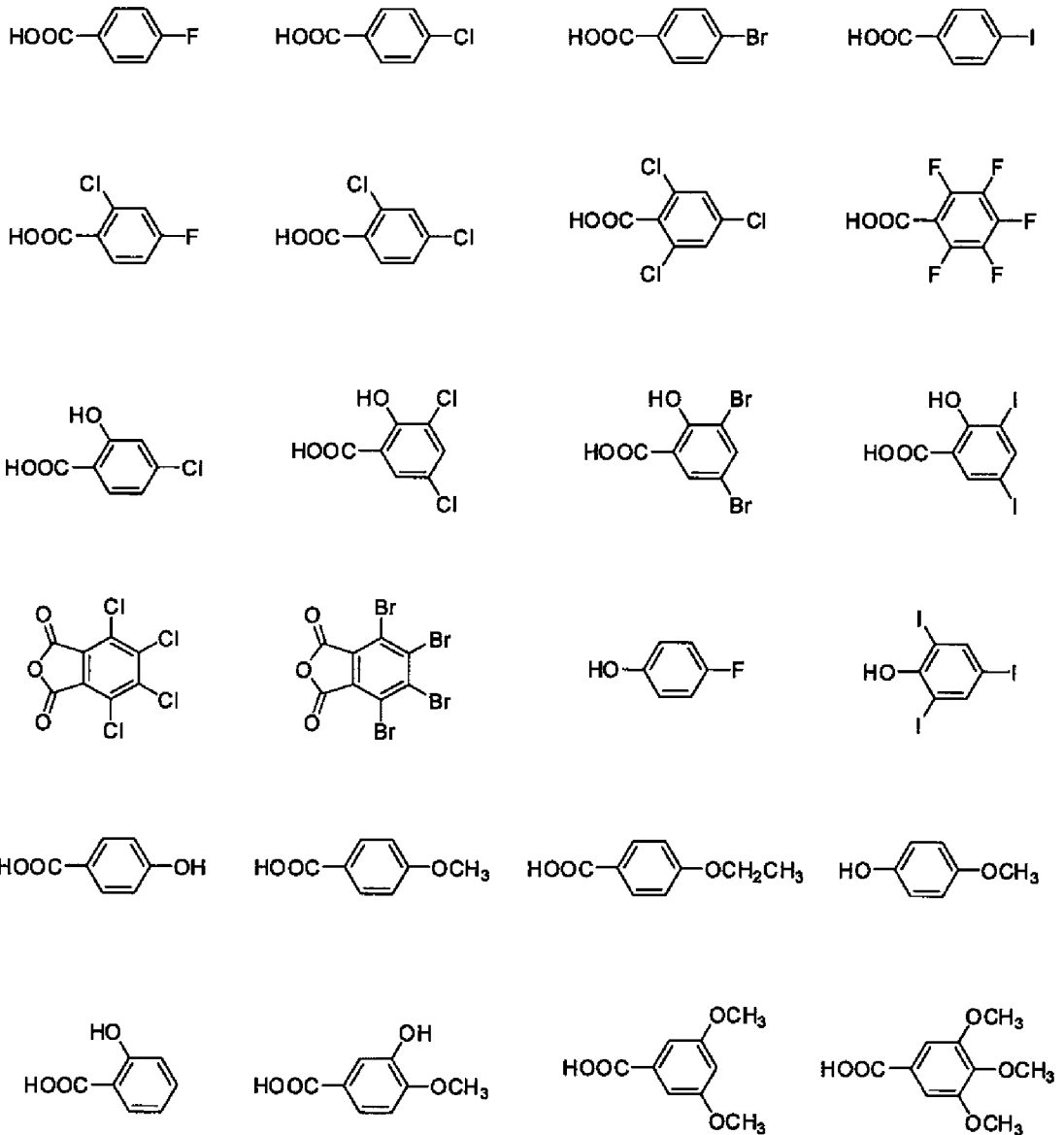
[化27]



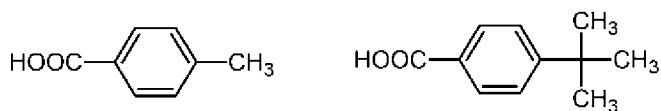
[化28]



[化29]



[化30]



[0034] ポリマー（A）の分子量は特に限定されない。

ポリマー（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。

ポリマー（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。

[0035] レジスト下層膜形成用組成物におけるポリマー（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、50質量%～99質量%が好ましく、60質量%～95質量%がより好ましく、65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。

[0036] <化合物（B）>

化合物（B）は、疎水性置換基を有する化合物である。

化合物（B）をレジスト下層膜形成用組成物に添加することによって、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の疎水性を高めることができる。

なお、化合物（B）はポリマー（A）とは異なる構造である。

[0037] 化合物（B）が有する疎水性置換基としては、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、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基が好ましい。

置換されていてもよいアリール基における置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数1～10のハロゲン化アルキル基、炭素原子数1～10のハロゲン化アルコキシ基、 $R^xOC(=O)-$ 基（ R^x は、水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、又は総炭素原子数2～6のアルコキシアルキル基を表す。）などが挙げられる。

置換されていてもよいアリール基におけるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

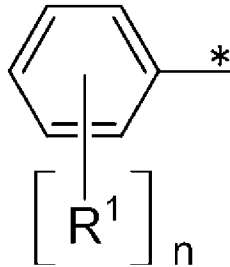
置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基における置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数1～10のハロゲン化アルコキシ基、カルボキシ基などが挙げられる。

なお、ヒドロキシ基、及びカルボキシ基は、親水性基であるが、疎水性置

換基が全体として疎水性である場合には、疎水性置換基は、親水性基を有していてもよい。

[0038] 化合物 (B) は、本発明の効果を好適に得る観点から、疎水性置換基としての下記式 (X) で表される基を少なくとも 1 つ有することが好ましい。

[化31]



(X)

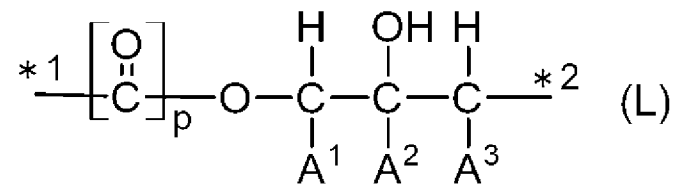
(式 (X) 中、R¹は、水素原子以外の 1 価の基を表す。n は、0 ~ 5 の整数を表す。R¹が 2 つ以上の場合、2 つ以上の R¹は、同じであってもよいし、異なってもよい。)

[0039] 式 (X) 中の R¹としては、例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素原子数 1 ~ 10 のハロゲン化アルキル基、炭素原子数 1 ~ 10 のハロゲン化アルコキシ基、R^xOC (=O) - 基 (R^xは、水素原子、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、又は総炭素原子数 2 ~ 6 のアルコシアルキル基を表す。) などが挙げられる。

[0040] 化合物 (B) は、例えば、下記式 (Q-1) で表される基、又は下記式 (Q-2) で表される基を有する。

げられる。

[化34]



(式(L)中、A¹、A²、及びA³は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。

pは、0又は1の整数を表す。

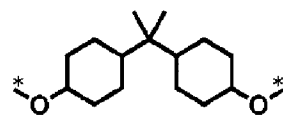
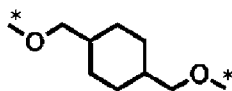
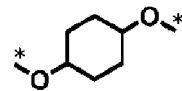
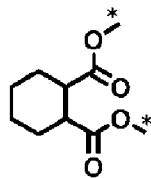
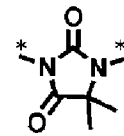
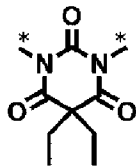
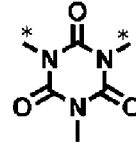
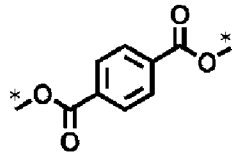
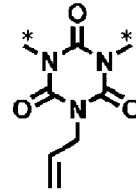
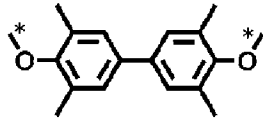
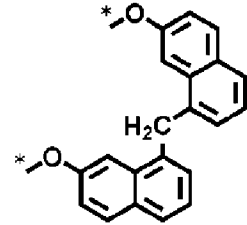
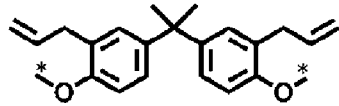
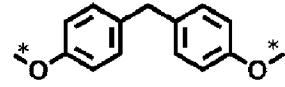
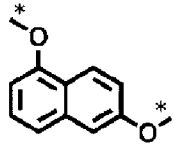
*1は、式(Y)中のR¹¹と結合する結合手を表す。

*2は、式(Y)中のX¹と結合する結合手を表す。)

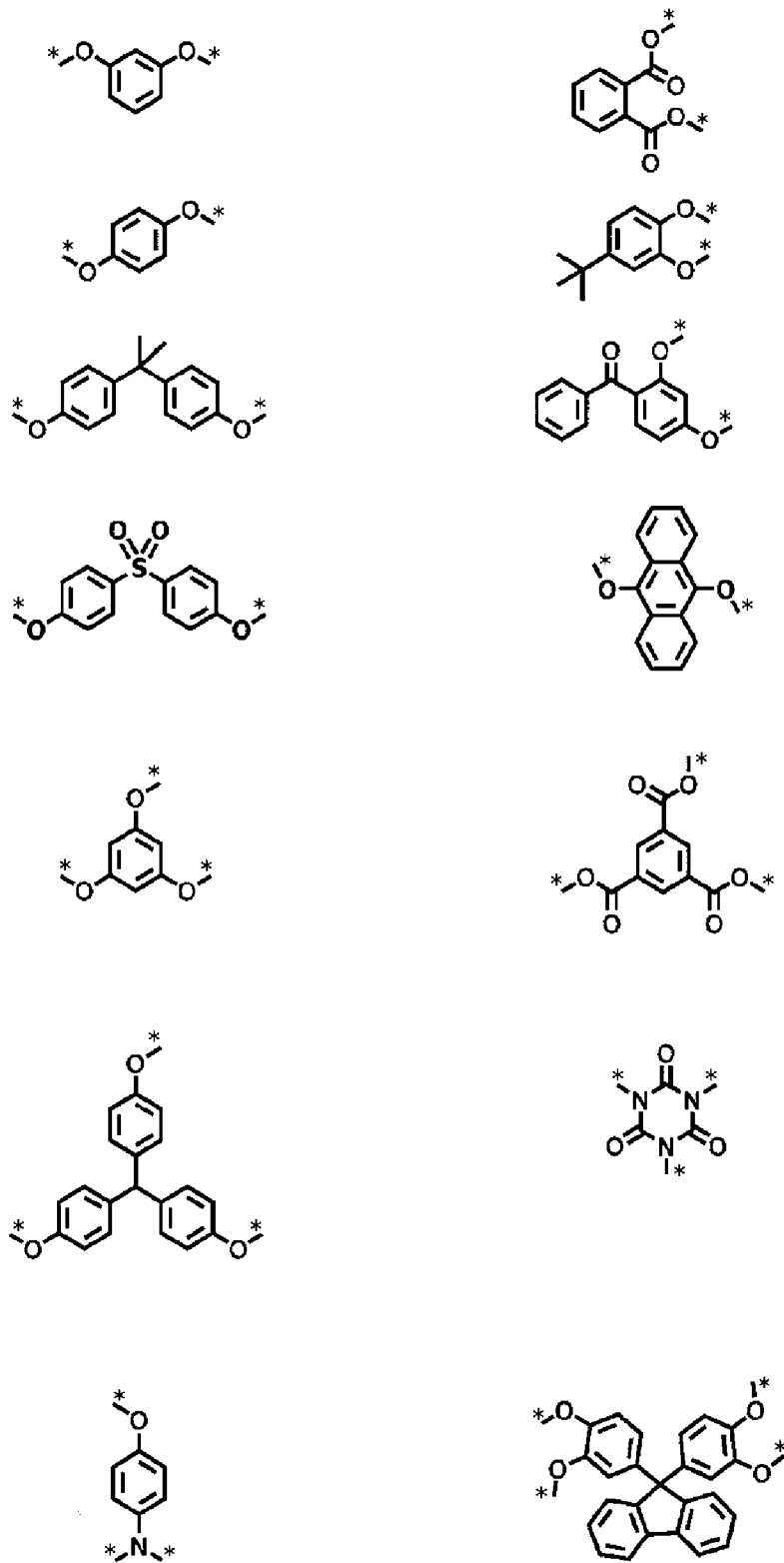
[0044] 式(Y)中のX¹は、例えば、環構造を有する。環構造としては、例えば、芳香族環、脂肪族環、非芳香族複素環などが挙げられる。芳香族環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環などが挙げられる。脂肪族環としては、例えば、シクロヘキサン環などが挙げられる。非芳香族複素環としては、例えば、前記式(Q-1)で表される環構造が挙げられる。

[0045] 式(Y)中のX¹としては、例えば、以下の基が挙げられる。以下の基中、*は、結合手を表す。

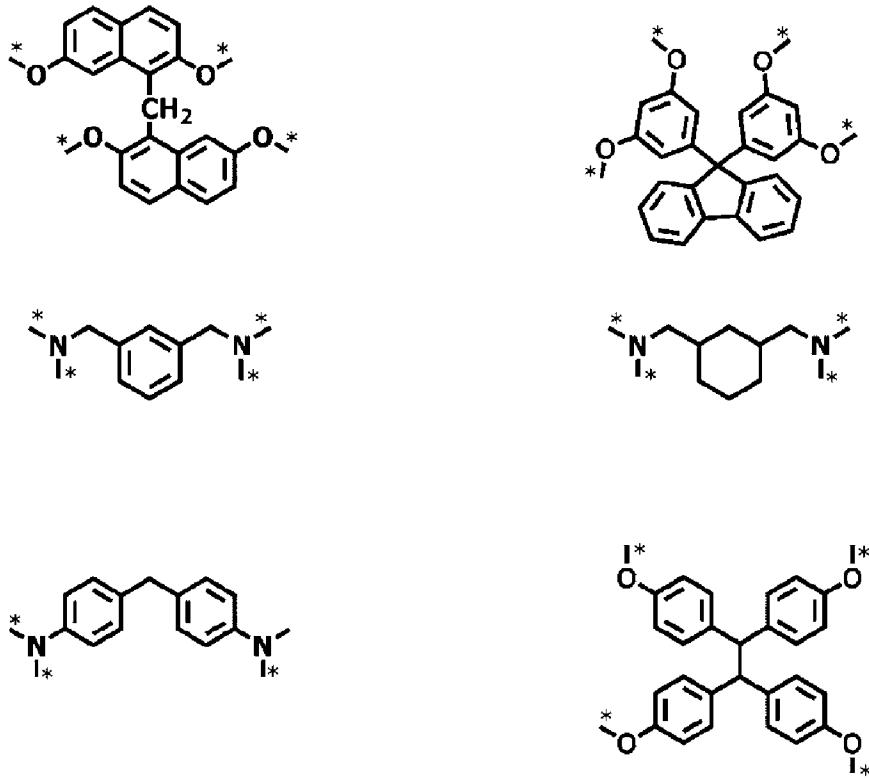
[化35]



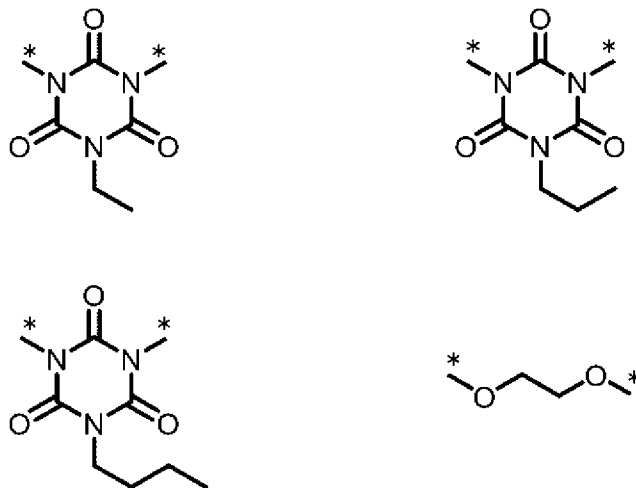
[化36]



[化37]

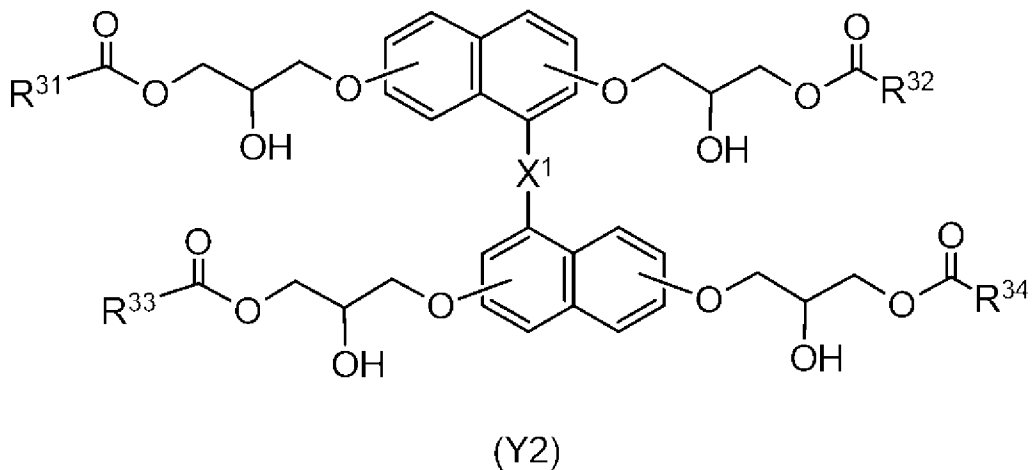
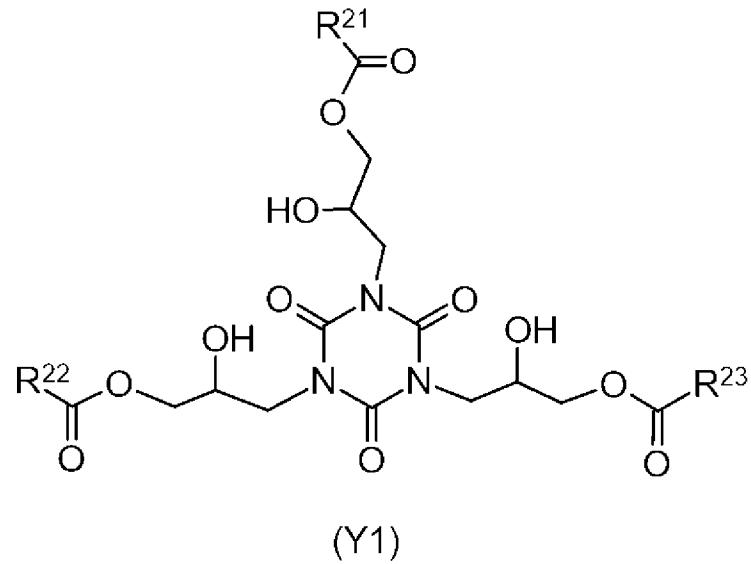


[化38]



[0046] 化合物（B）は、本発明の効果を好適に得る観点から、下記式（Y1）で表される化合物及び下記式（Y2）で表される化合物の少なくともいずれかであることが好ましい。

[化39]



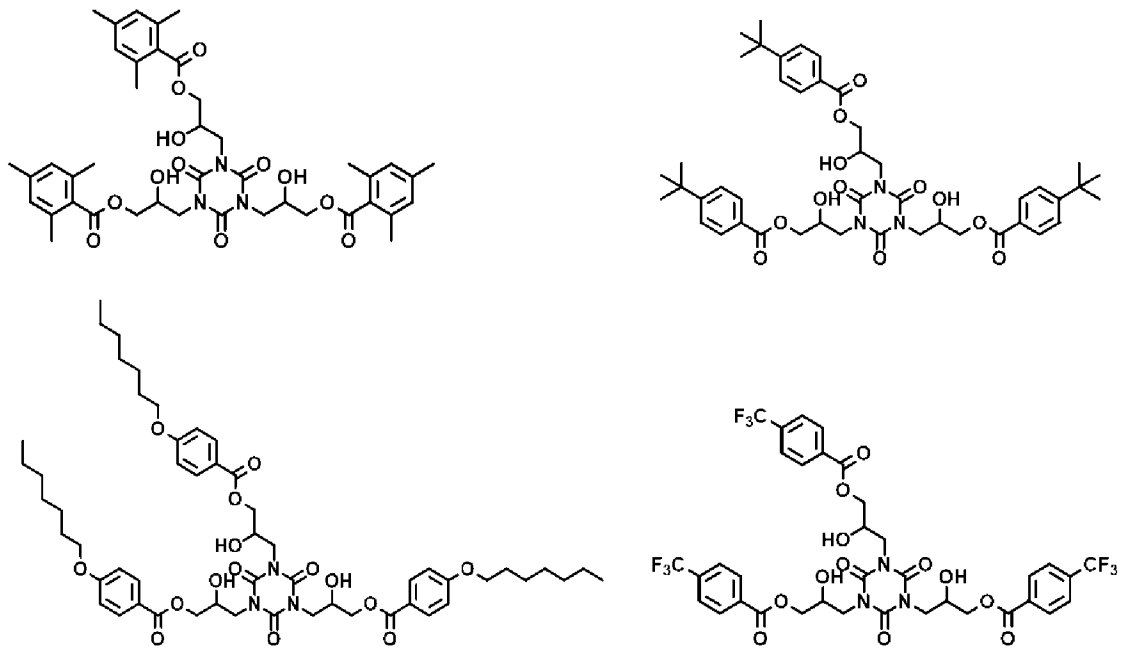
(式 (Y 1) 中、 $R^{21} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立して、疎水性置換基を表す。

式 (Y 2) 中、 $R^{31} \sim R^{34}$ は、それぞれ独立して、疎水性置換基を表す。

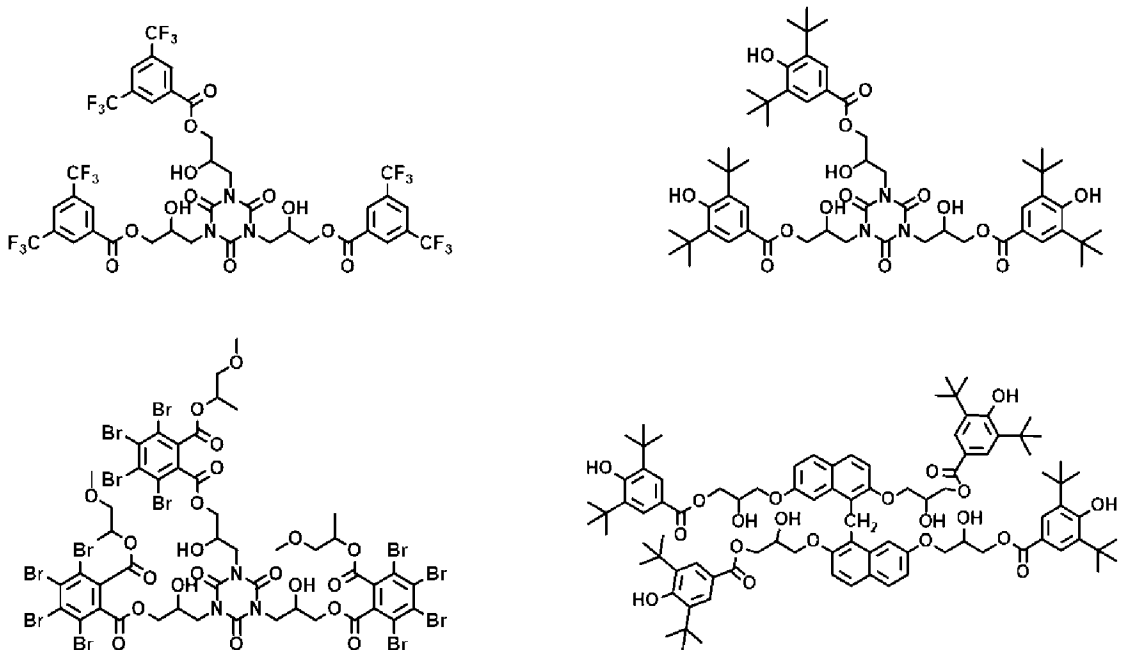
X^1 は、単結合、酸素原子、又は炭素原子数 1～6 のアルキレン基を表す。)

[0047] 化合物 (B) としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

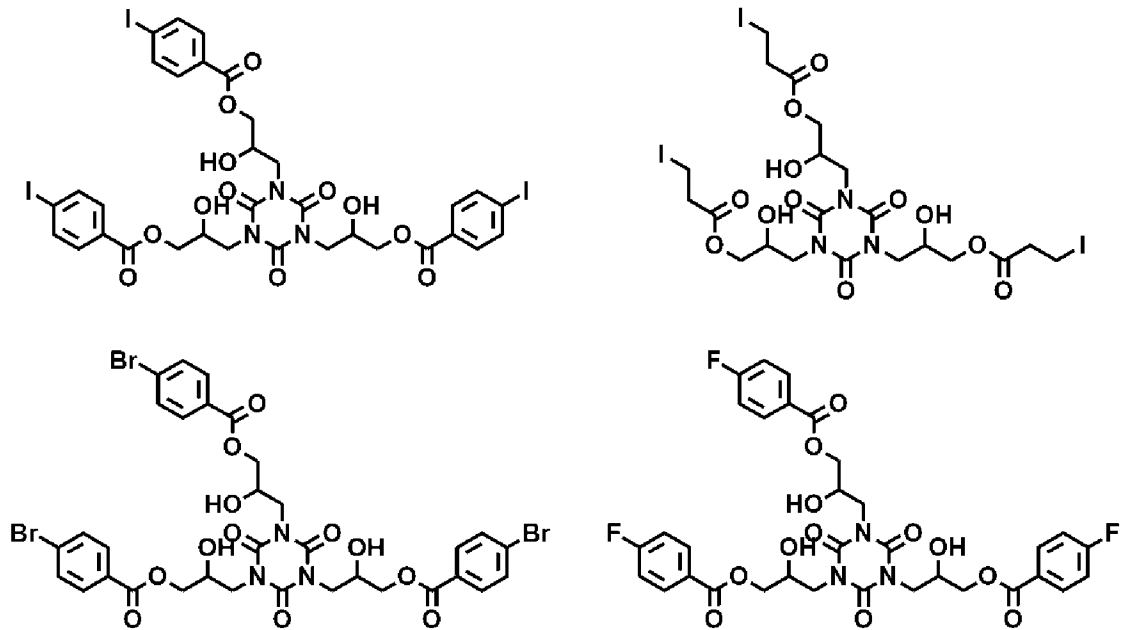
[化40]



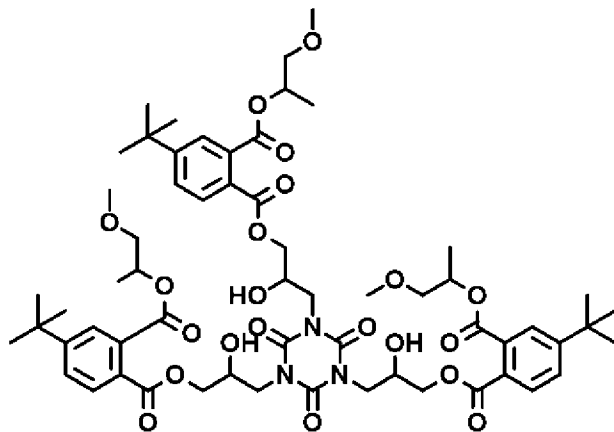
[化41]



[化42]

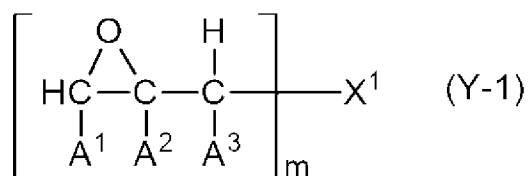


[化43]



[0048] 式 (Y) で表される化合物は、例えば、下記式 (Y-1) で表される化合物と、下記式 (Y-2-1) で表される化合物及び下記式 (Y-2-2) で表される化合物の少なくともいずれかとを反応させることにより、得ることができる。

[化44]

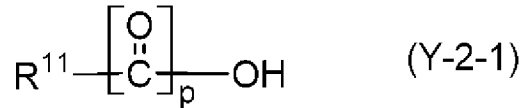


(式 (Y-1) 中、X¹は、m価の基を表す。

A¹、A²、及びA³は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。

mは、1～4の整数を表す。)

[0049] [化45]



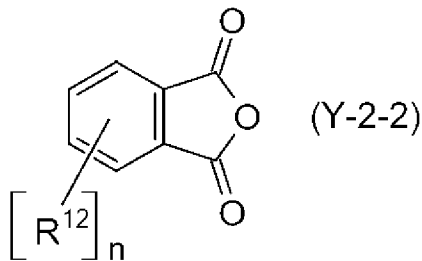
(式 (Y-2-1) 中、R¹¹は、疎水性置換基を表す。

pは、0又は1の整数を表す。)

[0050] 式 (Y-2-1) 中のR¹¹における疎水性置換基としては、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基が好ましい。

また、疎水性置換基としては、式 (X) で表される基が好ましい。

[0051] [化46]

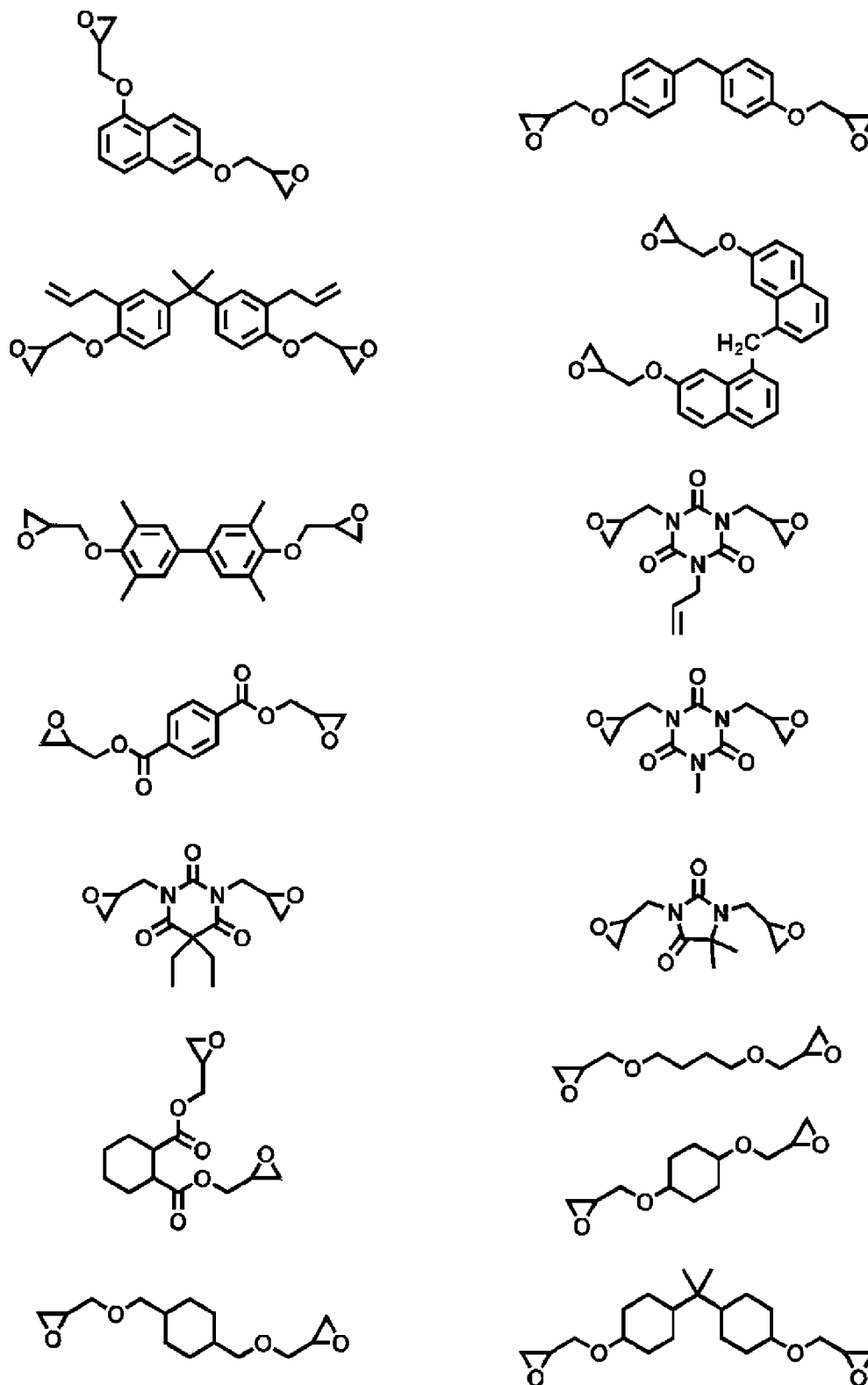


(式 (Y-2-2) 中、R¹²は、水素原子以外の1価の基を表す。nは、0～4の整数を表す。R¹²が2つ以上の場合、2つ以上のR¹²は、同じであってもよいし、異なってもよい。)

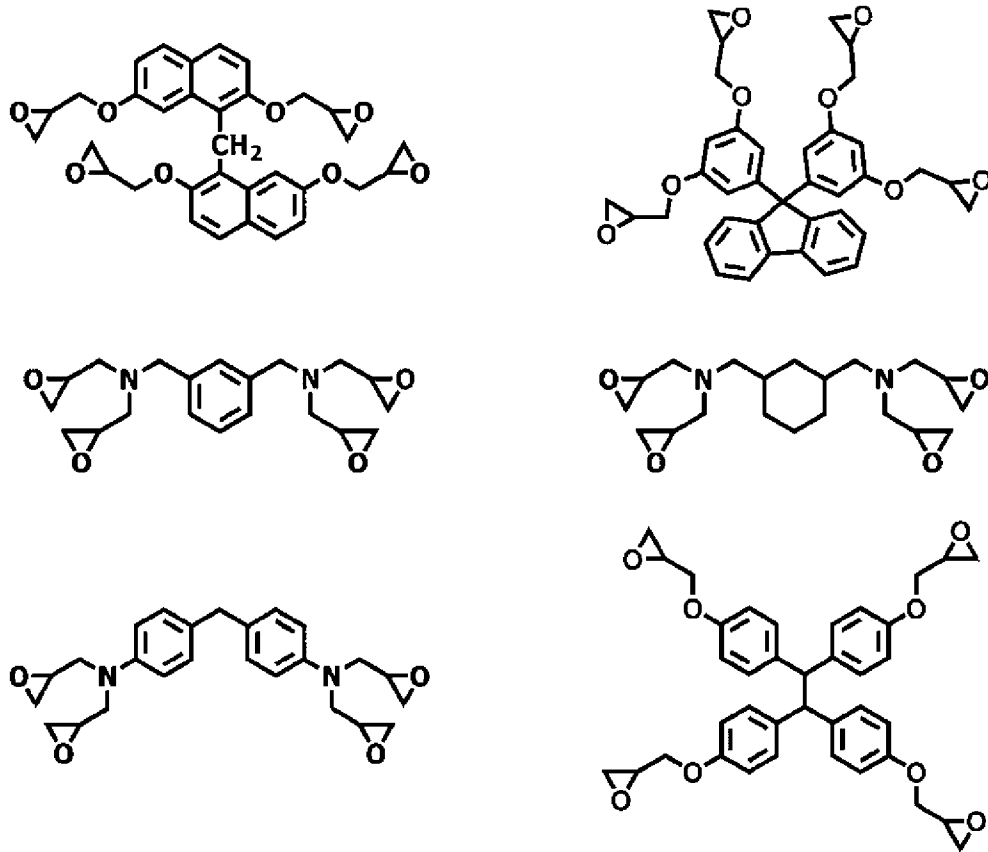
[0052] 式 (Y-2-2) 中のR¹²としては、例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数1～10のハロゲン化アルキル基、炭素原子数1～10のハロゲン化アルコキシ基、R^xOC(=O)-基 (R^xは、水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、又は総炭素原子数2～6のアルコシアルキル基を表す。)などが挙げられる。

[0053] 式 (Y-1) 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。

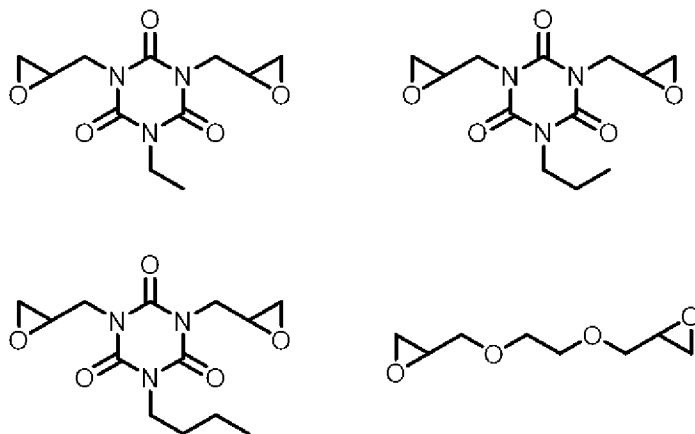
[化47]



[化49]

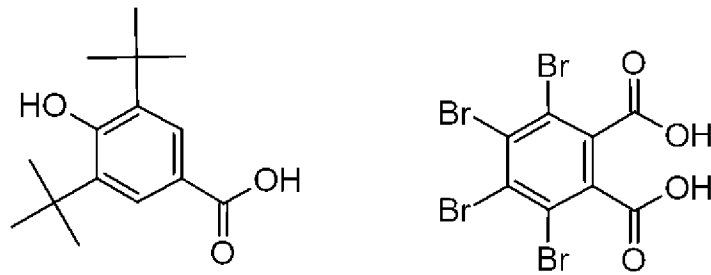
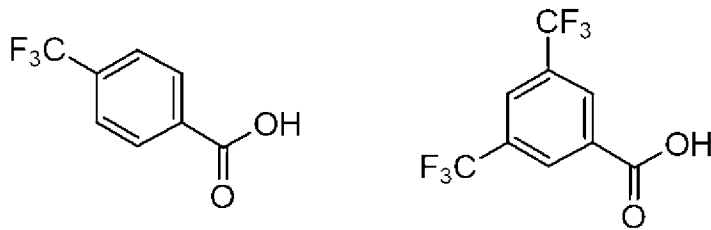
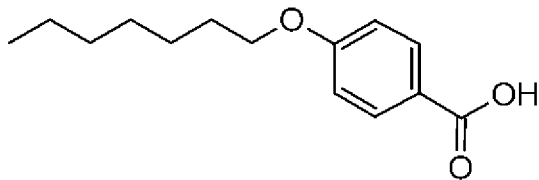
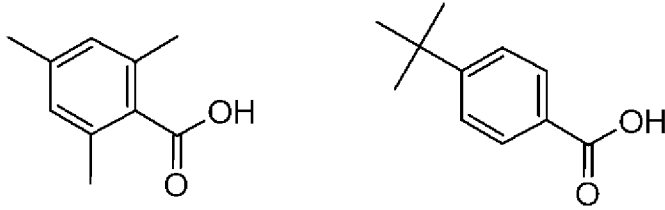


[化50]

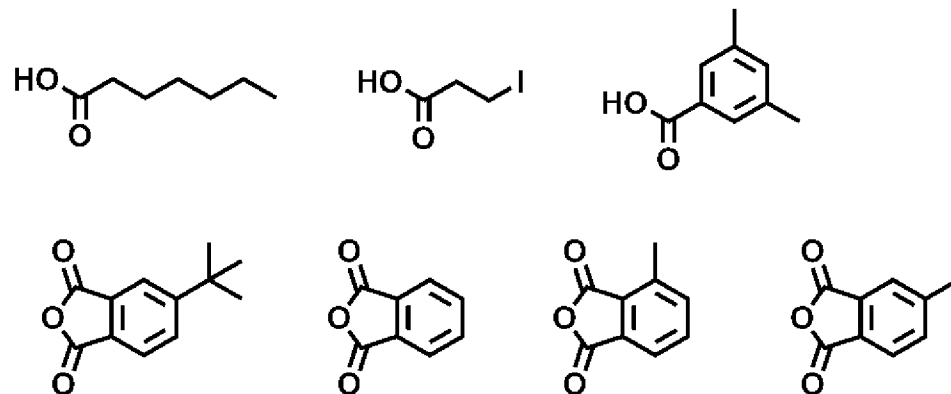


[0054] 式 (Y-2-1) で表される化合物、及び式 (Y-2-2) で表される化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

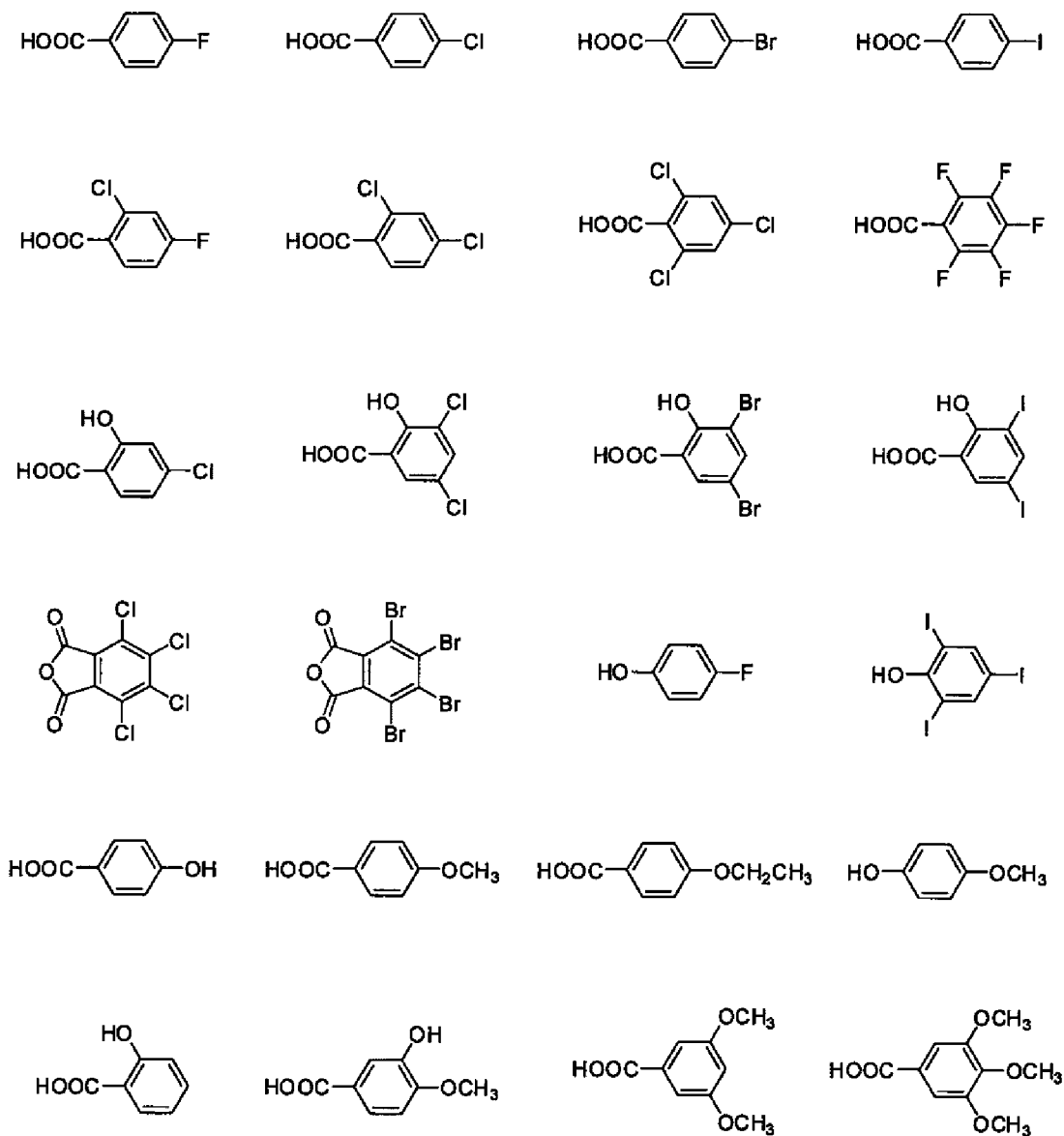
[化51]



[化52]



[化53]



[0055] なお、式 (Y-2-1) で表される化合物が2つ以上のカルボキシ基を有する場合、式 (Y-1) で表される化合物と、下記式 (Y-2-1) で表される化合物とを反応させる際に、式 (Y-2-1) で表される化合物中の少なくとも1つのカルボキシ基が、溶剤によりキャッピングされもよい。キャッピングに使用される溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテルが挙げられる。

[0056] 化合物 (B) の分子量としては、特に制限されないが、例えば、500～3,000が好ましい。

[0057] 化合物（B）の分子量は、ポリマー（A）の重量平均分子量よりも小さいことが好ましい。

[0058] レジスト下層膜形成用組成物における化合物（B）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、ポリマー（A）に対して、1質量%～40質量%が好ましく、2質量%～30質量%がより好ましく、5質量%～20質量%が特に好ましい。

[0059] レジスト下層膜形成用組成物が架橋剤（D）を含有する場合、レジスト下層膜形成用組成物における化合物（B）の含有量としては、特に制限されないが、架橋剤（D）に対して、3質量%～100質量%が好ましく、5質量%～75質量%がより好ましく、10質量%～50質量%が特に好ましい。

[0060] <溶剤（C）>

溶剤（C）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。

[0061] 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。

[0062] 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が挙げられる。

[0063] 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。

[0064] これらの溶剤 (C) 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。

[0065] これらの溶剤（C）は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0066] 溶剤（C）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。

[0067] レジスト下層膜形成用組成物における溶剤（C）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。

[0068] <架橋剤（D）>

架橋剤（D）としては、特に制限されない。

架橋剤（D）は、ポリマー（A）及び化合物（B）とは異なる構造である。

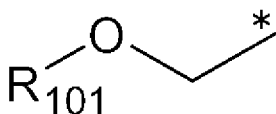
[0069] 架橋剤（D）としては、アミノプラスト架橋剤、フェノプラスト架橋剤が好ましい。

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。

[0070] 架橋剤（D）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54]



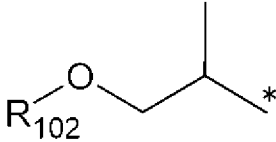
（構造中、R₁₀₁は、水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、又は炭素原子数2～6のアルコキシアルキル基を表す。＊は、結合手を表す。）

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。

[0071] 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55]



(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。)

[0072] 架橋剤(D)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て使用することができる。

[0073] 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。

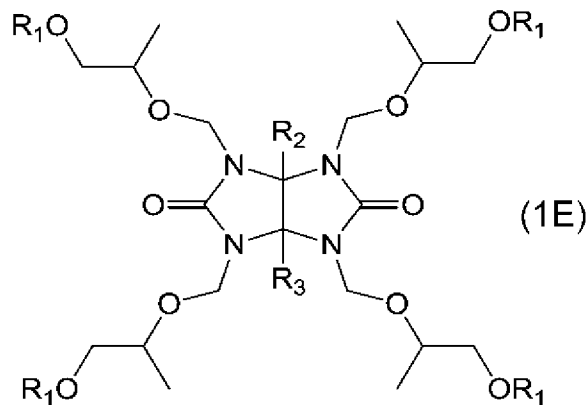
[0074] グアナミン化合物としては、例えば、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1乃至4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1乃至4個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。

[0075] 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。

[0076] 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。

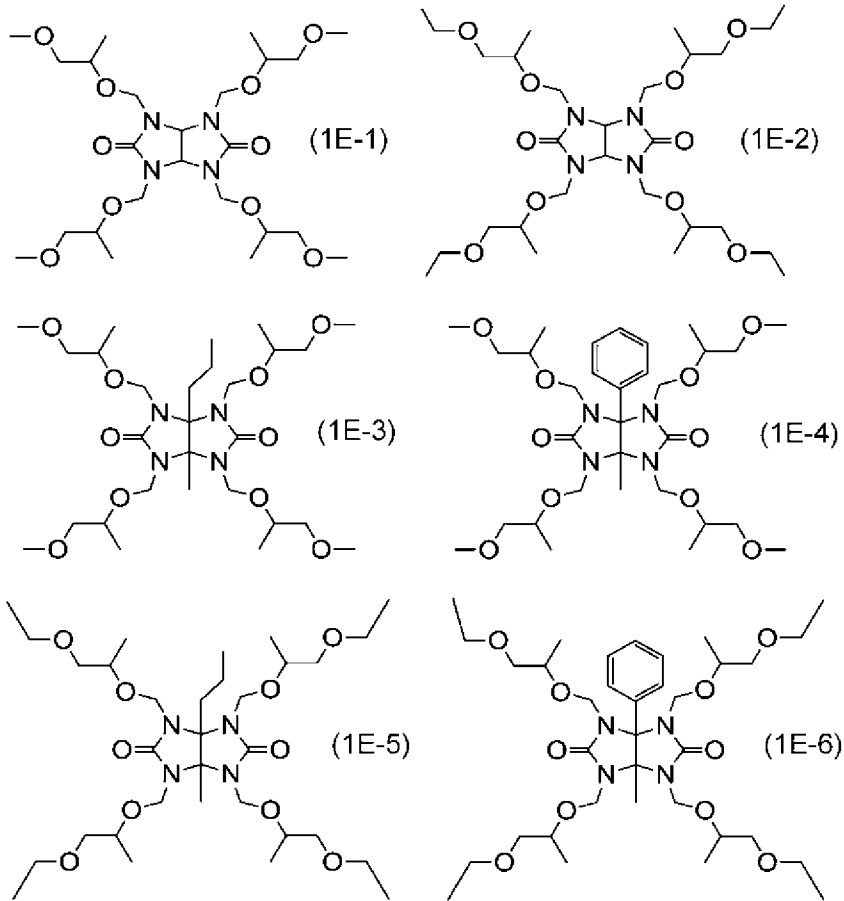
[化56]



(式(1E)中、4つのR₁はそれぞれ独立にメチル基又はエチル基を表し、R₂及びR₃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。)

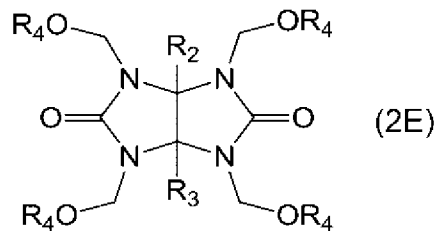
[0077] 前記式(1E)で表されるグリコールウリル誘導体として、例えば、下記式(1E-1)～式(1E-6)で表される化合物が挙げられる。

[化57]



[0078] 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。

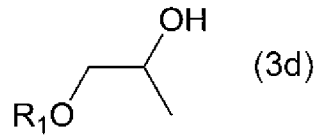
[0079] [化58]



(式(2E)中、R₂及びR₃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、R₄はそれぞれ独立に炭素原子数1～4のアルキル基を表す。)

[0080]

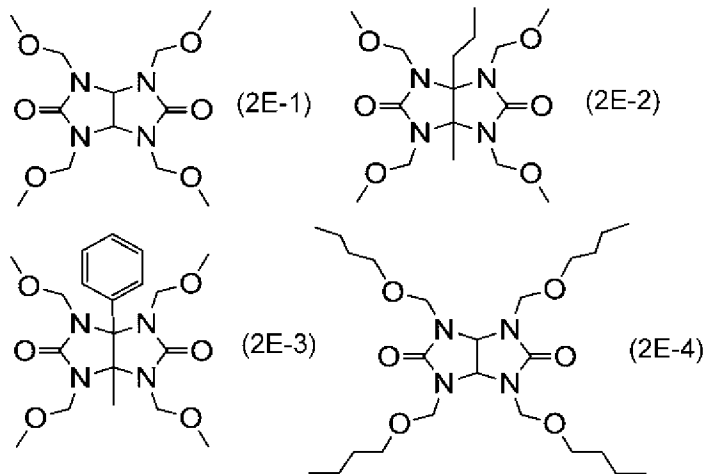
[化59]



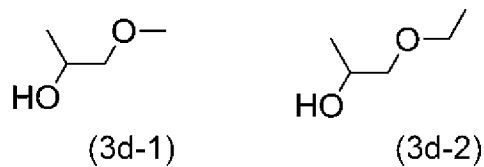
(式 (3 d) 中、R₁はメチル基又はエチル基を表す。)

[0081] 前記式 (2 E) 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 (2 E-1) ~ 式 (2 E-4) で表される化合物が挙げられる。さらに前記式 (3 d) で表される化合物として、例えば下記式 (3 d-1) 及び式 (3 d-2) で表される化合物が挙げられる。

[化60]



[化61]

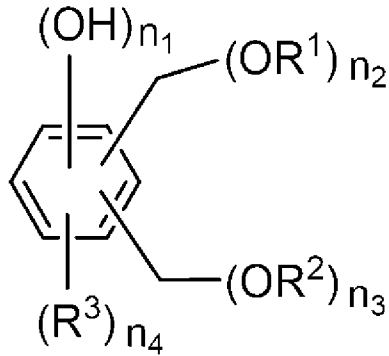


[0082] ウレア化合物としては、例えば、テトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1乃至4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。

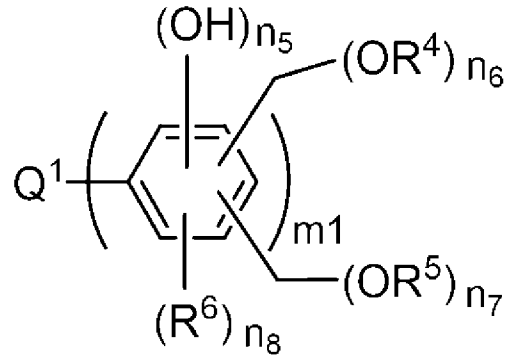
[0083] フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物としては、例えば、下記式 (G

− 1) 又は式 (G-2) で表される化合物が挙げられる。

[化62]



(G-1)



(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。

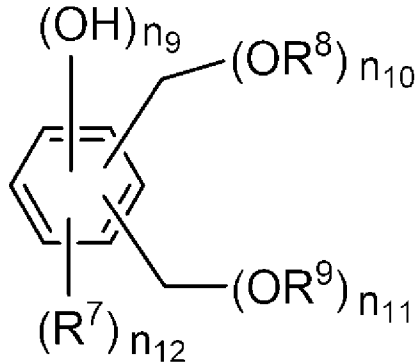
m_1 は 2 乃至 10 の整数を示す。))

[0084] 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。

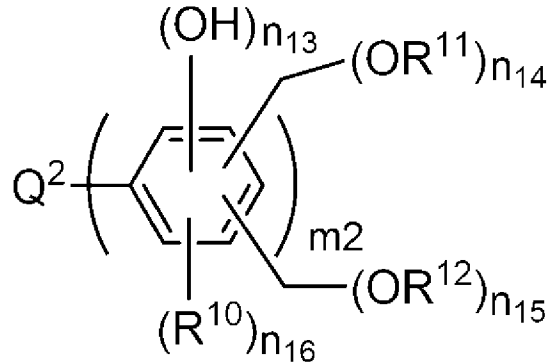
式 (G-1) 又は式 (G-2) で示される化合物は、下記式 (G-3) 又

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63]



(G-3)



(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。

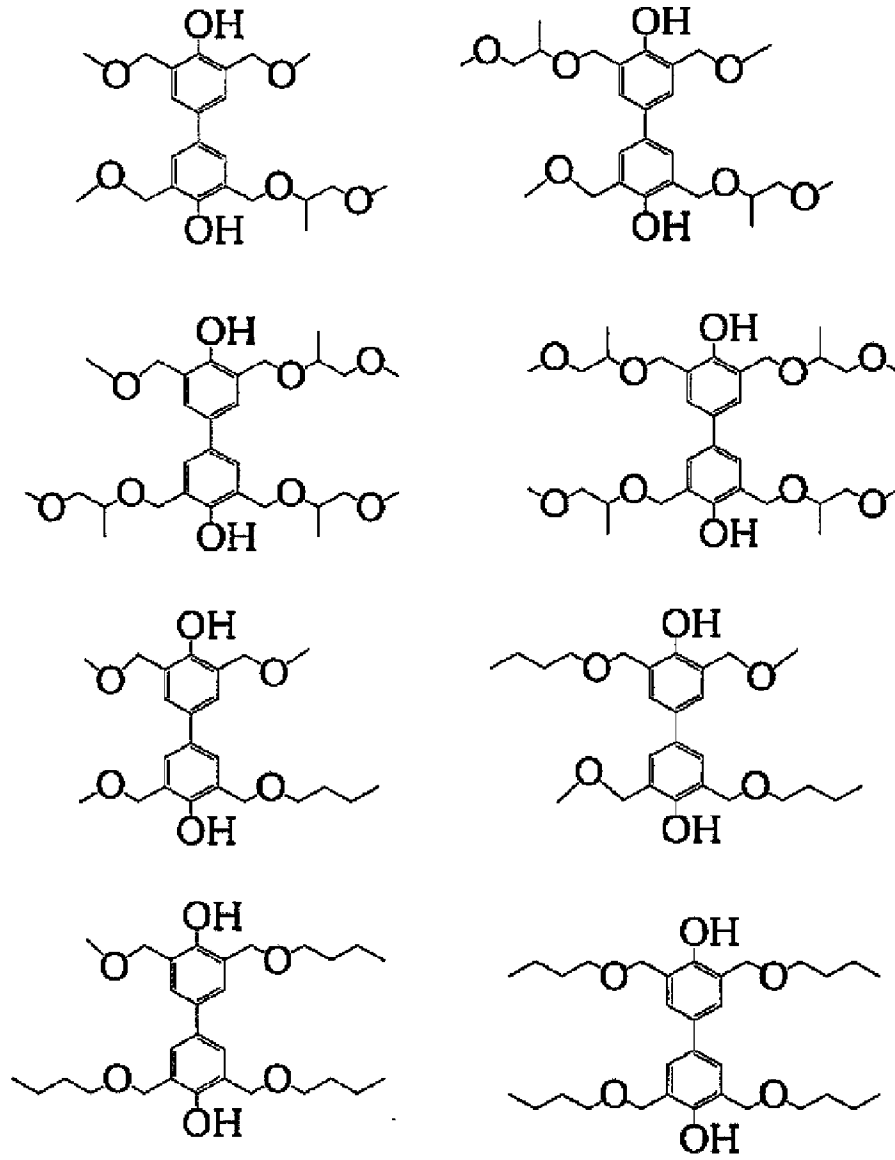
n_{13} は $1 \leq n_{13} \leq 3$ の整数、 n_{14} は $1 \leq n_{14} \leq 4$ の整数、 n_{15} は $0 \leq n_{15} \leq 3$ の整数、 n_{16} は $0 \leq n_{16} \leq 3$ の整数、 $2 \leq (n_{13} + n_{14} + n_{15} + n_{16}) \leq 5$ の整数を示す。

m_2 は 2 乃至 10 の整数を示す。)

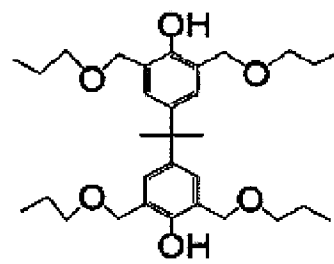
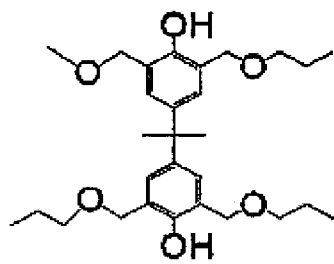
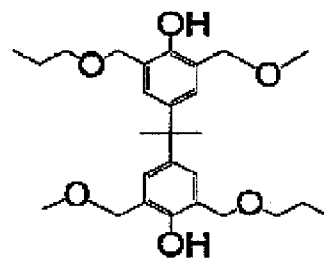
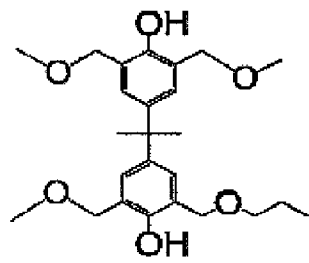
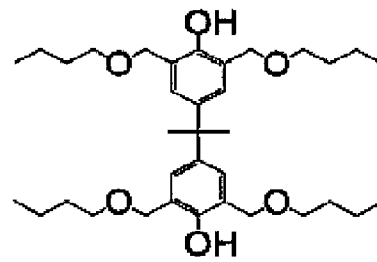
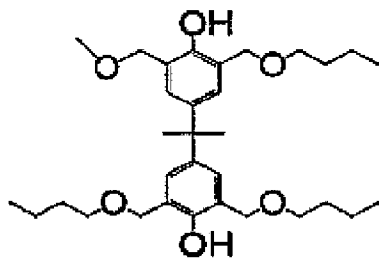
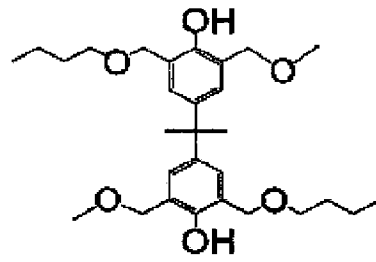
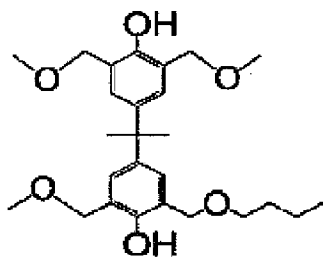
Q^2 における m_2 価の有機基としては、例えば、炭素原子数 1 ~ 4 の m_2 価の有機基が挙げられる。

[0085] 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。

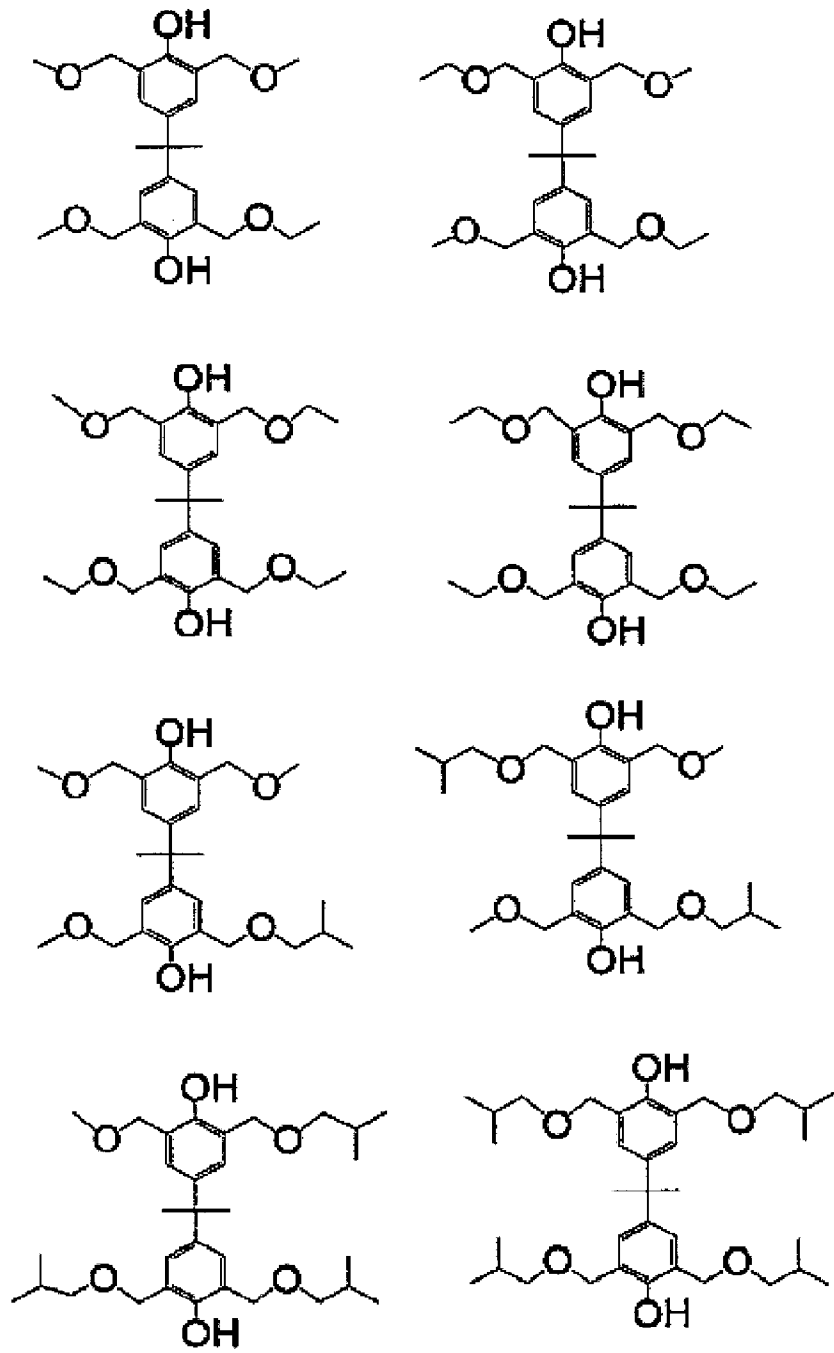
[化64]



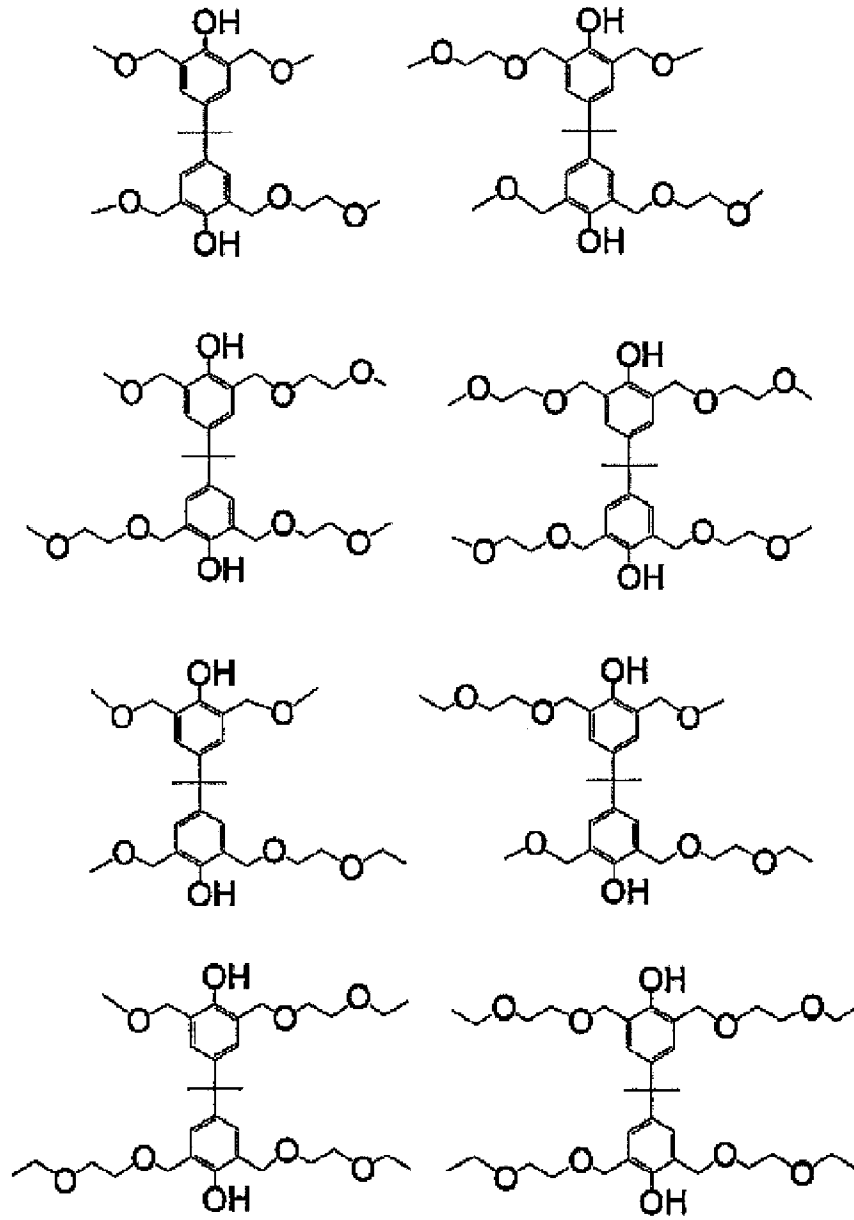
[化65]



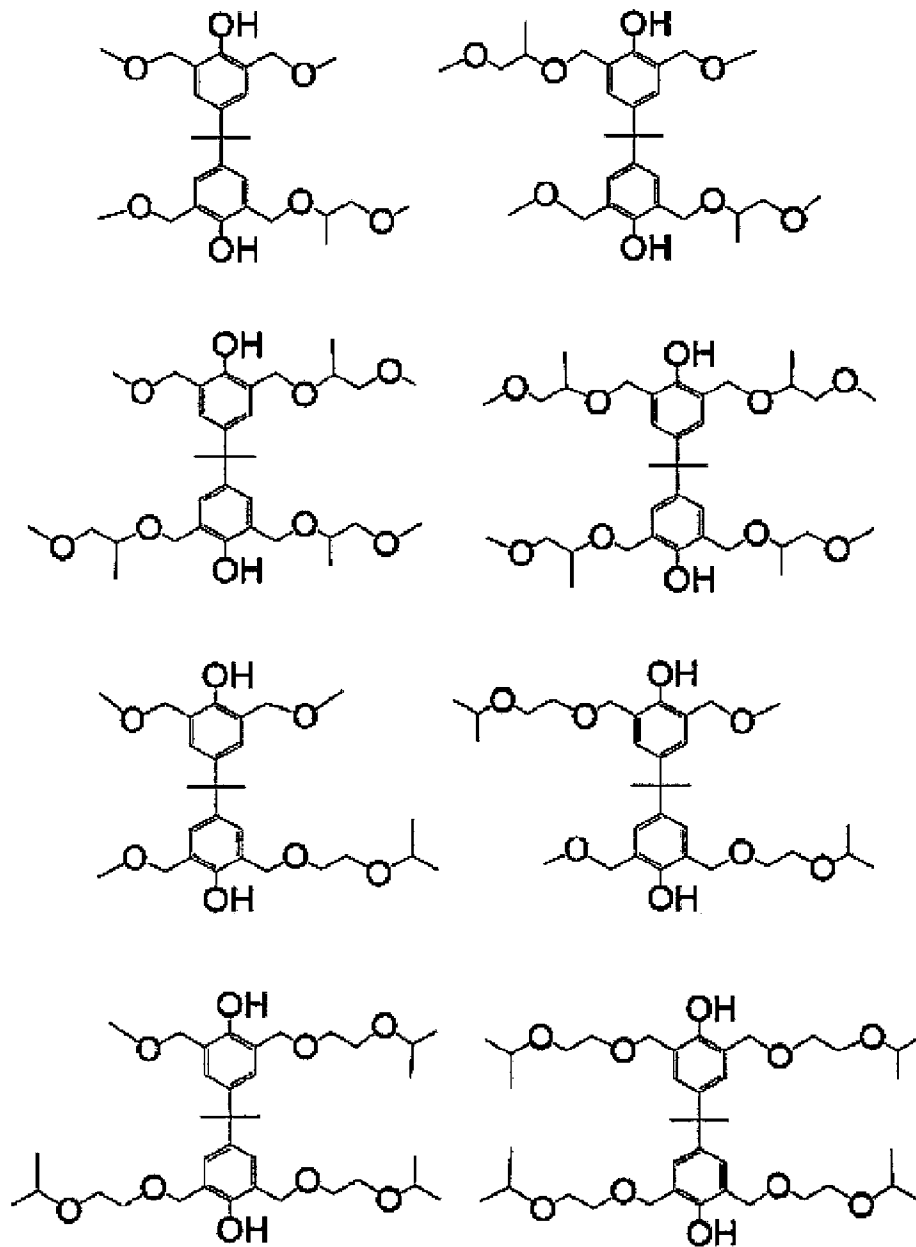
[化66]



[化67]

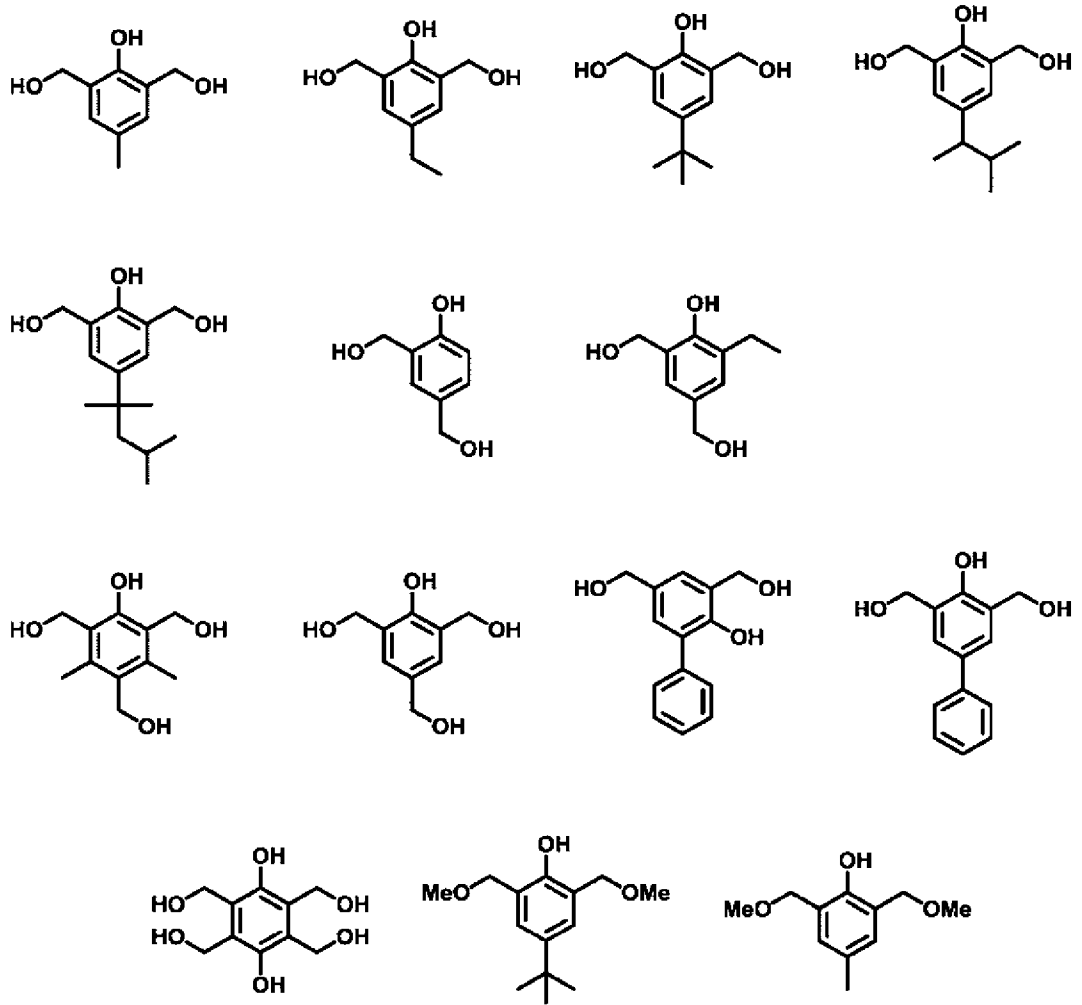


[化68]

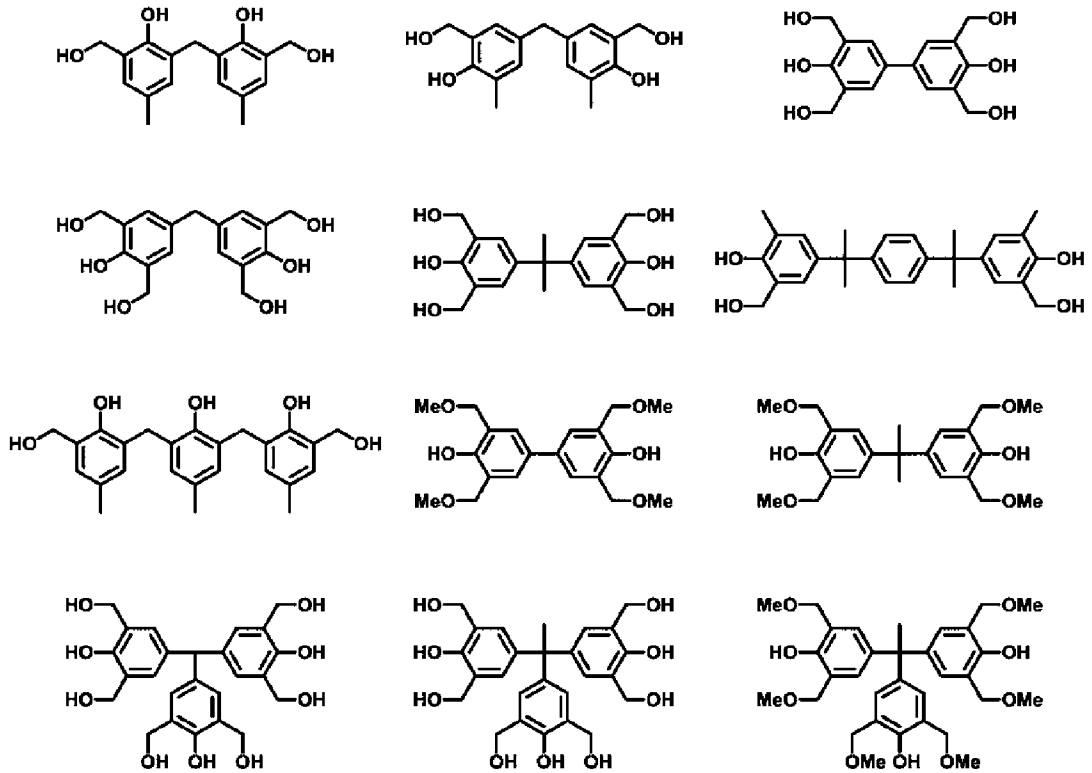


[0086] 式 (G-3) 又は式 (G-4) で表される化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[化69]



[化70]



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。

[0087] 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。

[0088] 架橋剤（D）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。

[0089] レジスト下層膜形成用組成物における架橋剤（D）の含有量としては、特に制限されないが、ポリマー（A）に対して、例えば1質量%～50質量%

であり、好ましくは、5質量%~40質量%である。

[0090] <硬化触媒 (E)>

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 (E) 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。

[0091] 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。

[0092] 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。

[0093] 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。

[0094] 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。

[0095] 硬化触媒（E）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使用することができる。

[0096] 硬化触媒（E）が使用される場合、当該硬化触媒（E）の含有割合は、架橋剤（D）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。

[0097] <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。

[0098] 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ールエーテル類、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。

[0099] 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。

[0100] 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の水接触角は、例えば、40°～80°、45°～75°、又は50°～70°である。

レジスト下層膜は、例えば、レジスト下層膜形成用組成物をシリコンウェハー上に塗布し、205℃で60秒間ベークした際の膜厚5nmのレジスト下層膜である。

水接触角は、例えば、全自動接触角計DM-701（協和界面科学（株）社製）を用いて液滴法により求めることができる。

[0101] (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。

[0102] 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。

[0103] 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、スピコーティング法（スピノングラス：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。

[0104] 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。

[0105] レジスト下層膜の水接触角は、例えば、40°～80°、45°～75°、又は50°～70°である。

水接触角は、例えば、全自動接触角計DM-701（協和界面科学（株）社製）を用いて液滴法により求めることができる。

[0106] レジスト下層膜の膜厚としては、例えば0.001μm（1nm）～10

μm 、 $0.002\mu\text{m}$ (2nm) $\sim 1\mu\text{m}$ 、 $0.005\mu\text{m}$ (5nm) $\sim 0.5\mu\text{m}$ (500nm)、 $0.001\mu\text{m}$ (1nm) $\sim 0.05\mu\text{m}$ (50nm)、 $0.002\mu\text{m}$ (2nm) $\sim 0.05\mu\text{m}$ (50nm)、 $0.003\mu\text{m}$ (3nm) $\sim 0.05\mu\text{m}$ (50nm)、 $0.004\mu\text{m}$ (4nm) $\sim 0.05\mu\text{m}$ (50nm)、 $0.005\mu\text{m}$ (5nm) $\sim 0.05\mu\text{m}$ (50nm)、 $0.003\mu\text{m}$ (3nm) $\sim 0.03\mu\text{m}$ (30nm)、 $0.003\mu\text{m}$ (3nm) $\sim 0.02\mu\text{m}$ (20nm)、 $0.005\mu\text{m}$ (5nm) $\sim 0.02\mu\text{m}$ (20nm)、 $0.005\mu\text{m}$ (5nm) $\sim 0.02\mu\text{m}$ (20nm)、 $0.003\mu\text{m}$ (3nm) $\sim 0.01\mu\text{m}$ (10nm)、 $0.005\mu\text{m}$ (5nm) $\sim 0.01\mu\text{m}$ (10nm)、 $0.003\mu\text{m}$ (3nm) $\sim 0.006\mu\text{m}$ (6nm)、又は $0.005\mu\text{m}$ (5nm)である。

[0107] 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1cm間隔で8点測定）

[0108]（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。

[0109]（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

[0110] 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

[0111] 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、200nm以下が好ましく、150nm以下がより好ましく、100nm以下が更により好ましく、80nm以下が特に好ましい。また、レジスト層の膜厚としては、10nm以上が好ましく、20nm以上がより好ましく、30nm以上が特に好ましい。

[0112] 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としては照射に使用される光又は電子線（EB）に反応するものであれば特に限定はない。ネガ型フォトリソレジスト及びポジ型フォトリソ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EBに反応するレジストもフォトリソレジストと称する。

フォトリソレジストとしては、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リソレジスト、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リソレジスト、酸により分解してフォトリソ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リソレジスト、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リソ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リソレジスト、メタル元素を含有するレジストなどがある。例えば、JSR（株）製商品名V146G、シプレー社製商品名APEX-E、住友

化学（株）製商品名PAR710、及び信越化学工業（株）製商品名AR2772、SEPR430等が挙げられる。また、例えば、Proc. SPIE, Vol. 3999, 330-334 (2000)、Proc. SPIE, Vol. 3999, 357-364 (2000)、やProc. SPIE, Vol. 3999, 365-374 (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。

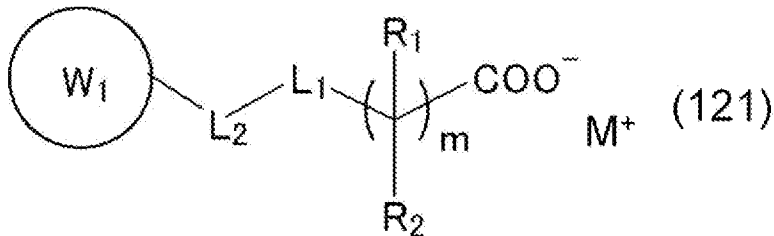
[0113] また、WO2019/188595、WO2019/187881、WO2019/187803、WO2019/167737、WO2019/167725、WO2019/187445、WO2019/167419、WO2019/123842、WO2019/054282、WO2019/058945、WO2019/058890、WO2019/039290、WO2019/044259、WO2019/044231、WO2019/026549、WO2018/193954、WO2019/172054、WO2019/021975、WO2018/230334、WO2018/194123、特開2018-180525、WO2018/190088、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、WO2

017/156388、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、感放射線樹脂組成物、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。

[0114] 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。

[0115] 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。

[0116] [化71]



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。

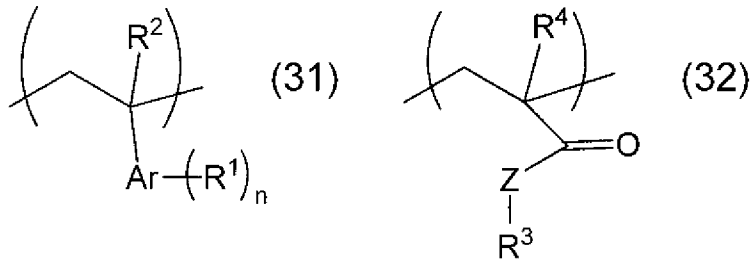
M^+ は、カチオンを表す。

[0117] 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。

[0118] 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。

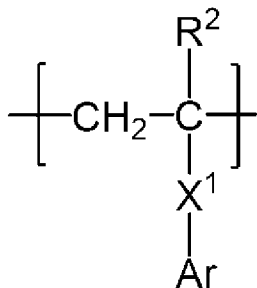
[0119] [化72]



(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。)

[0120] 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。

[0121] [化73]



[式中、

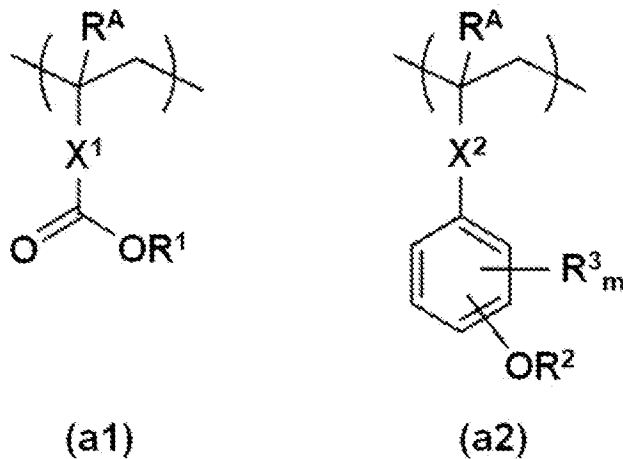
R²は、ハロゲン原子を有してもよい炭素原子数1~6のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表し、X¹は、単結合、-CO-O-*又は-CO-NR⁴-*を表し、*は-Arとの結合手を表し、R⁴は、水素原子又は炭素

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 以上の基を有していてもよい炭素原子数 6～20 の芳香族炭化水素基を表す。]

[0122] レジスト膜としては、例えば、以下が挙げられる。

[0123] 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。

[0124] [化74]



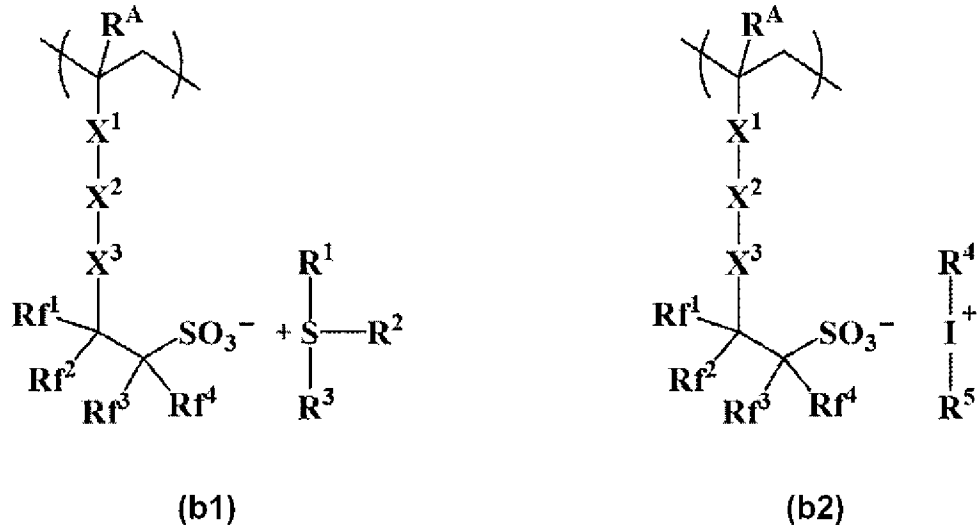
(式 (a1) 及び式 (a2) 中、R^Aは、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。R¹及びR²は、それぞれ独立に、炭素原子数 4～6 の 3 級アルキル基である。R³は、それぞれ独立に、フッ素原子又はメチル基である。m は、0～4 の整数である。X¹は、単結合、フェニレン基若しくはナフチレン基、又はエステル結合、ラクトン環、フェニレン基及びナフチレン基から選ばれる少なくとも 1 種を含む炭素原子数 1～12 の連結基である。X²は、単結合、エステル結合又はアミド結合である。)

[0125] レジスト材料としては、例えば、以下が挙げられる。

[0126] 下記式 (b1) 又は式 (b2) 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。

[0127]

[化75]

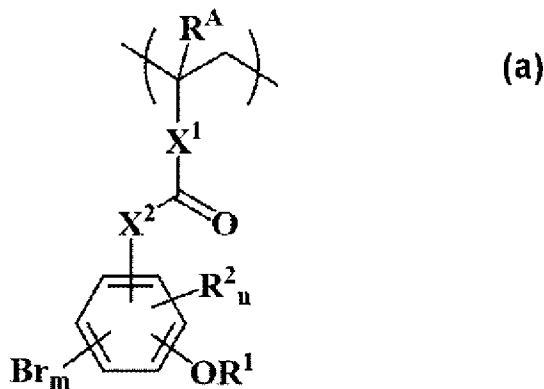


(式 (b 1) 及び式 (b 2) 中、 R^A は、水素原子又はメチル基である。 X^1 は、単結合又はエステル基である。 X^2 は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素原子数 1 ~ 12 のアルキレン基又は炭素原子数 6 ~ 10 のアリーレン基であり、該アルキレン基を構成するメチレン基の一部が、エーテル基、エステル基又はラクトン環含有基で置換されていてもよく、また、 X^2 に含まれる少なくとも 1 つの水素原子が臭素原子で置換されている。 X^3 は、単結合、エーテル基、エステル基、又は炭素原子数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基であり、該アルキレン基を構成す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。 $Rf^1 \sim Rf^4$ 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、 Rf^1 及び Rf^2 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 のアリーロ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。）

[0128] 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。

[0129] [化76]



（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。）

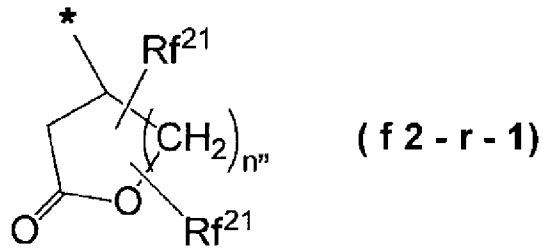
[0130] 露光により酸を発生し、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化するレジスト組成物であって、

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（f1）と、下記一般式（f2-r-1）で表される基を含む構成単位（f2）と、

を有するフッ素樹脂成分（F1）を含有する、レジスト組成物。

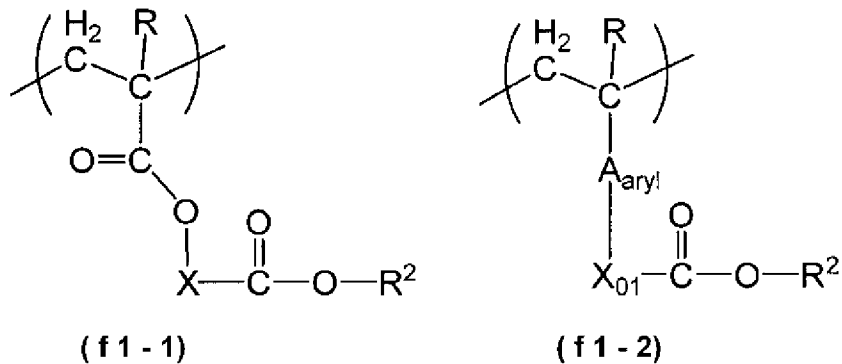
[0131] [化77]



[式（f2-r-1）中、Rf²¹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。]

[0132] 前記構成単位（f1）は、下記一般式（f1-1）で表される構成単位、又は下記一般式（f1-2）で表される構成単位を含む。

[0133] [化78]



[式（f1-1）、（f1-2）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。]

[0134] 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。

- [0135] 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。
- [0136] 無機オキソ／ヒドロキソベースの組成物。
- [0137] 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 $M X'_v$ (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、 $v = 2 \sim 6$ 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。
- [0138] 有機溶媒と、式 $R S n O_{(3/2-x/2)} (OH)_x$ (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。
- [0139] 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。
- [0140] 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、 $K r F$ エキシマレーザー、 $A r F$ エキシマレーザー、 $E U V$ (極端紫外線)または $E B$ (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、 $E B$ (電子線)又は $E U V$ (極端紫外線: 13.5nm)照射用に適用されることが好ましく、 E

UV（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。

[0141] 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。

[0142] 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。

[0143] 次に、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

ツチングする。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

[0144] 次に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。

[0145] <分子量の測定>

本明細書の下記合成例1～10、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）製GPC装置を用い、測定条件等は次のとおりである。

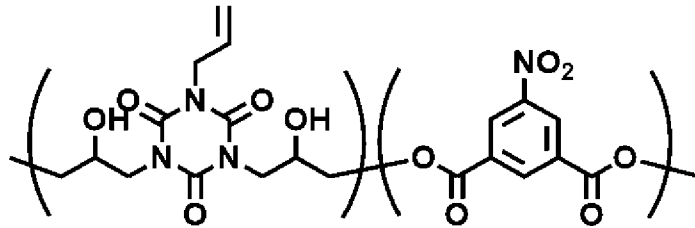
- ・ GPCカラム：TSK gel Super-MultiporeHZ-N（2本）
- ・ カラム温度：40℃
- ・ 溶媒：テトラヒドロフラン（THF）
- ・ 流量：0.35ml/分
- ・ 標準試料：ポリスチレン（東ソー（株）製）

[0146] <合成例1>

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸（四国化成工業株式会社製）6.00g、5-ニトロイソフタル酸（東京化成工業（株）製）4.76g、及びテトラブチルホスホニウムブロミド（北興化学工業（株）製）0.55g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45.68gに加え溶解した。反応容器を窒素置換後、140℃で24時間反応させポリマー1を含む溶液を得た。GPC分析を行ったところ、得られたポリマー1は

標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量 5,400、分散度は 3.4 であった。ポリマー 1 中に存在する構造を下記式に示す。

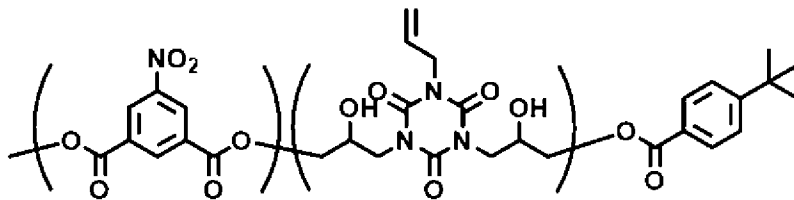
[化79]



[0147] <合成例 2>

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸（四国化成工業株式会社製）5.00 g、5-ニトロイソフタル酸（東京化成工業（株）製）3.39 g、4-tert-ブチル安息香酸（東京化成工業（株）製）0.64 g、及びテトラブチルホスホニウムブロミド（北興化学工業（株）製）0.46 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 22.11 g に加え溶解した。反応容器を窒素置換後、140℃で24時間反応させポリマー 2 を含む溶液を得た。GPC 分析を行ったところ、得られたポリマー 2 は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量 3,800、分散度は 2.5 であった。ポリマー 2 中に存在する構造を下記式に示す。

[化80]

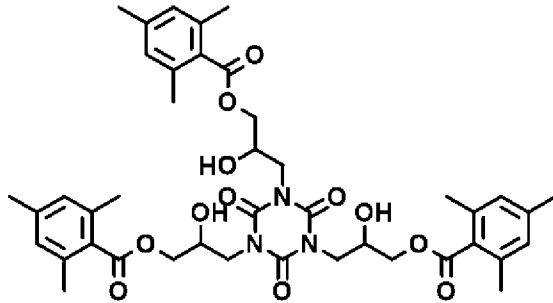


[0148] <合成例 3>

1,3,5-トリス（2,3-エポキシプロピル）イソシアヌル酸（製品名：TEPIC-SS、日産化学（株）製）4.00 g、2,4,6-トリメチル安息香酸（東京化成工業（株）製）6.65 g、及びテトラブチルホスホニウムブロミド（北興化学工業（株）製）0.51 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 26.03 g に加え溶解した。反

応容器を窒素置換後、140℃で24時間反応させポリマー3を含む溶液を得た。GPC分析を行ったところ、得られたポリマー3は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量690、分散度は1.0であった。ポリマー3中に存在する構造を下記式に示す。

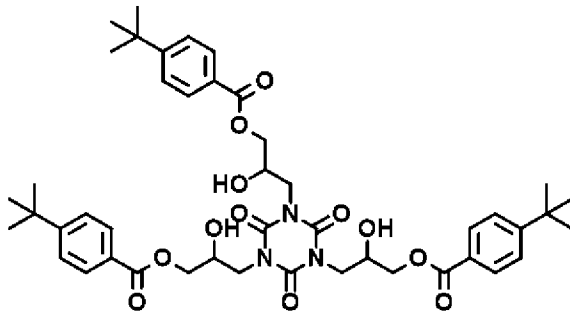
[化81]



[0149] <合成例4>

1, 3, 5-トリス(2, 3-エポキシプロピル)イソシアヌル酸(製品名: TEPIC-SS、日産化学(株)製) 4.00g、4-tert-ブチル安息香酸(東京化成工業(株)製) 7.22g、及びテトラブチルホスホニウムブロミド(北興化学工業(株)製) 0.51g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27.36gに加え溶解した。反応容器を窒素置換後、140℃で24時間反応させポリマー4を含む溶液を得た。GPC分析を行ったところ、得られたポリマー4は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量910、分散度は1.0であった。ポリマー4中に存在する構造を下記式に示す。

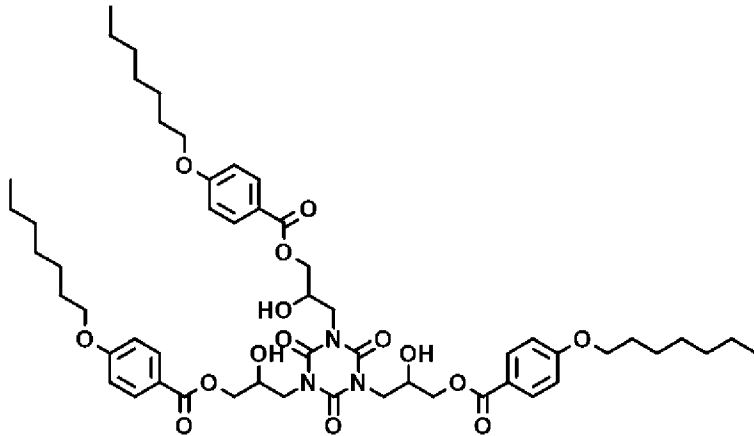
[化82]



[0150] <合成例5>

1, 3, 5-トリス(2, 3-エポキシプロピル)イソシアヌル酸(製品名: TEPIC-SS、日産化学(株)製) 3.00 g、4-(ヘプチルオキシ)安息香酸(東京化成工業(株)製) 7.11 g、及びテトラブチルホスホニウムブロミド(北興化学工業(株)製) 0.38 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 24.49 gに加え溶解した。反応容器を窒素置換後、140℃で24時間反応させポリマー5を含む溶液を得た。GPC分析を行ったところ、得られたポリマー5は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量1,200、分散度は1.0であった。ポリマー5中に存在する構造を下記式に示す。

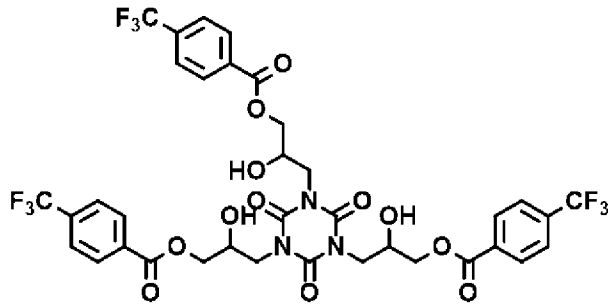
[化83]



[0151] <合成例6>

1, 3, 5-トリス(2, 3-エポキシプロピル)イソシアヌル酸(製品名: TEPIC-SS、日産化学(株)製) 3.00 g、4-(トリフルオロメチル)安息香酸(東京化成工業(株)製) 5.77 g、及びテトラブチルホスホニウムブロミド(北興化学工業(株)製) 0.38 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 21.36 gに加え溶解した。反応容器を窒素置換後、140℃で24時間反応させポリマー6を含む溶液を得た。GPC分析を行ったところ、得られたポリマー6は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量890、分散度は1.0であった。ポリマー6中に存在する構造を下記式に示す。

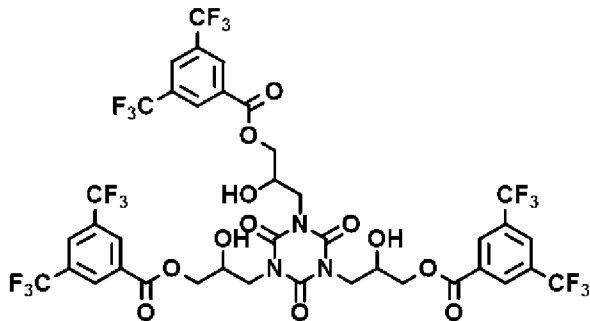
[化84]



[0152] <合成例7>

1, 3, 5-トリス(2, 3-エポキシプロピル)イソシアヌル酸(製品名: TEPIC-SS、日産化学(株)製) 4.00g、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)安息香酸(東京化成工業(株)製) 10.45g、及びテトラブチルホスホニウムブロミド(北興化学工業(株)製) 0.51g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34.90gに加え溶解した。反応容器を窒素置換後、140℃で24時間反応させポリマー7を含む溶液を得た。GPC分析を行ったところ、得られたポリマー7は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量1030、分散度は1.0であった。ポリマー7中に存在する構造を下記式に示す。

[化85]

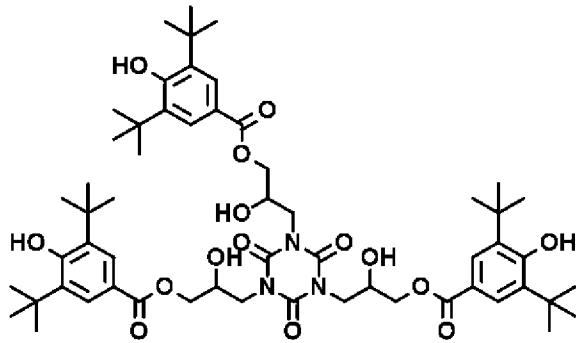


[0153] <合成例8>

1, 3, 5-トリス(2, 3-エポキシプロピル)イソシアヌル酸(製品名: TEPIC-SS、日産化学(株)製) 5.00g、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸(東京化成工業(株)製) 13.80g、及びテトラブチルホスホニウムブロミド(北興化学工業(株)製) 0

． 64 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 19.43 g に加え溶解した。反応容器を窒素置換後、140℃で24時間反応させポリマー 8 を含む溶液を得た。GPC 分析を行ったところ、得られたポリマー 8 は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量 1,060、分散度は 1.2 であった。ポリマー 8 中に存在する構造を下記式に示す。

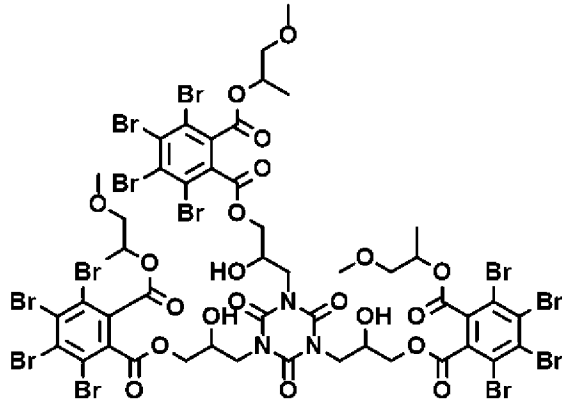
[化86]



[0154] <合成例 9>

1, 3, 5-トリス(2, 3-エポキシプロピル)イソシアヌル酸(製品名: TEPIC-SS、日産化学(株)製) 2.00 g、テトラブロモフタル酸無水物(みどり化学(株)製) 9.39 g、及びテトラブチルホスホニウムブロミド(北興化学工業(株)製) 0.26 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 27.16 g に加え溶解した。反応容器を窒素置換後、140℃で24時間反応させポリマー 9 を含む溶液を得た。GPC 分析を行ったところ、得られたポリマー 9 は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量 910、分散度は 1.0 であった。ポリマー 9 中に存在する構造を下記式に示す。

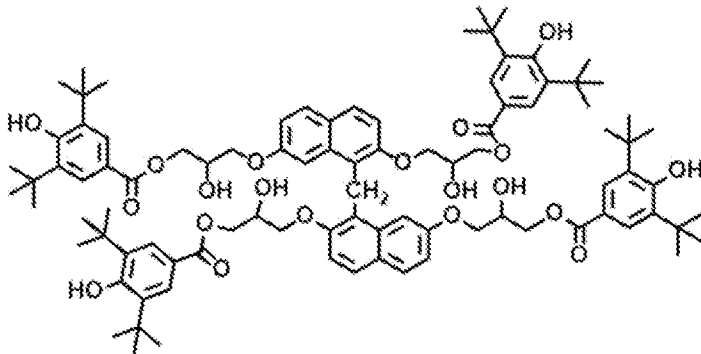
[化87]



[0155] <合成例 10>

商品名EPICLON HP-4700 (DIC (株) 製) 2.00g、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸 (東京化成工業 (株) 製) 3.41g、及びテトラブチルホスホニウムブロミド (北興化学工業 (株) 製) 0.16g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5.56gに加え溶解した。反応容器を窒素置換後、140℃で24時間反応させポリマー10を含む溶液を得た。GPC分析を行ったところ、得られたポリマー10は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量2,010、分散度は1.6であった。ポリマー10中に存在する構造を下記式に示す。

[化88]

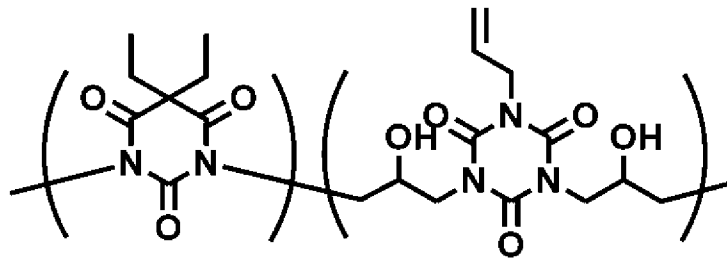


[0156] <比較合成例 1>

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸 (四国化成工業株式会社製) 100.00g、5,5-ジエチルバルビツール酸66.4g、及びベンジルト

リエチルアンモニウムクロリド4.1g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682.00gに加え溶解した。反応容器を窒素置換後、130℃で24時間反応させ比較ポリマー1を含む溶液を得た。GPC分析を行ったところ、得られた比較ポリマー1は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量6,800、分散度は4.8であった。比較ポリマー1中に存在する構造を下記式に示す。

[化89]



[0157] (レジスト下層膜形成用組成物の調製)

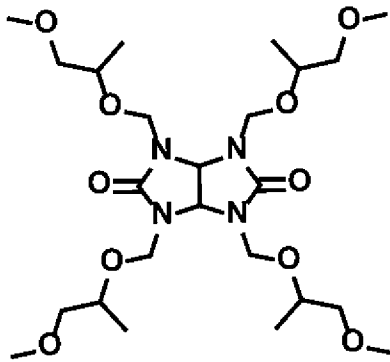
(実施例、比較例)

上記合成例1～10、比較合成例1で得られたポリマー、架橋剤、硬化触媒、溶剤を表1-1、表1-2に示す割合で、固形分が約0.19質量%になるように混合し、0.1μm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。

[0158] 表1-1、表1-2中の略号の意味は以下の通りである。

- ・ PL-L1 : テトラメトキシメチルグリコールウリル
- ・ PGME-PL : Imidazo[4,5-d]imidazole-2,5(1H,3H)-dione, tetrahydro-1,3,4,6-tetrakis[(2-methoxy-1-methylethoxy)methyl] - (下記構造式)

[化90]



- ・ PyPSA : ピリジニウム-p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸
- ・ R-30N : 界面活性剤 (DIC (社) 製)
- ・ PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
- ・ PGME : プロピレングリコールモノメチルエーテル

各添加量は質量部で示し、溶剤は組成比で示した。

[0159]

[表1-1]

	ポリマー	架橋剤	硬化触媒	添加剤	溶剤	
実施例1	合成例1	PGME-PL	PyPSA	合成例3	PGME	PGMEA
(質量部)	0.136	0.037	0.003	0.014	90	10
実施例2	合成例1	PGME-PL	PyPSA	合成例4	PGME	PGMEA
(質量部)	0.136	0.037	0.003	0.014	90	10
実施例3	合成例1	PGME-PL	PyPSA	合成例5	PGME	PGMEA
(質量部)	0.136	0.037	0.003	0.014	90	10
実施例4	合成例1	PGME-PL	PyPSA	合成例6	PGME	PGMEA
(質量部)	0.136	0.037	0.003	0.014	90	10
実施例5	合成例1	PGME-PL	PyPSA	合成例7	PGME	PGMEA
(質量部)	0.136	0.037	0.003	0.014	90	10
実施例6	合成例1	PGME-PL	PyPSA	合成例8	PGME	PGMEA
(質量部)	0.141	0.039	0.004	0.007	90	10
実施例7	合成例1	PGME-PL	PyPSA	合成例8	PGME	PGMEA
(質量部)	0.136	0.037	0.003	0.014	90	10
実施例8	合成例1	PGME-PL	PyPSA	合成例9	PGME	PGMEA
(質量部)	0.136	0.037	0.003	0.014	90	10
実施例9	合成例1	PGME-PL	PyPSA	合成例10	PGME	PGMEA
(質量部)	0.136	0.037	0.003	0.014	90	10
実施例10	合成例2	PGME-PL	PyPSA	合成例8	PGME	PGMEA
(質量部)	0.136	0.037	0.003	0.014	90	10

[0160] [表1-2]

	ポリマー	架橋剤	硬化触媒	界面活性剤	溶剤	
比較例1	比較合成例1	PL-L1	PyPSA	R-30N	PGME	PGMEA
(質量部)	0.149	0.037	0.003	0.001	70	30
比較例2	合成例1	PGME-PL	PyPSA	-	PGME	PGMEA
(質量部)	0.149	0.037	0.003	-	90	10

[0161] (フォトレジスト溶剤への溶出試験)

実施例1～10、比較例1及び比較例2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秒間バークし、膜厚5nmの膜を得た。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／プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート＝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超である場合に「不良」として、その結果を表2に示す。

[0162] [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
実施例5	良
実施例6	良
実施例7	良
実施例8	良
実施例9	良
実施例10	良
比較例1	良
比較例2	良

[0163] （水接触角の測定）

疎水性添加剤を添加することによりレジスト下層膜の表面の疎水性が高くなっているかどうかを、水接触角の測定により確認した。

実施例1～10、及び比較例2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の膜を得た。これらのレジスト下層膜を、全自動接触角計DM-701（協和界面科学（株）社製）を用いて液適法により水の接触角を測定した。その結果を表3に示す。

[0164]

[表3]

	接触角 (°)
実施例1	57
実施例2	64
実施例3	66
実施例4	62
実施例5	68
実施例6	56
実施例7	62
実施例8	54
実施例9	63
実施例10	69
比較例2	50

疎水性添加剤の添加によって、接触角が大きくなっていることが確認された。

このことから、疎水性添加剤の添加によってレジスト下層膜の表面の疎水性が高くなっていることが確認された。

[0165] (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1～10、比較例1及び比較例2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℃、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、105℃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、95℃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。ラインサイズが18nm～32nm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パターンについて、28 nmのラインアンドスペース（L/S）の形成を行った。実施例1～10の全ての場合で28 nm L/Sパターン形成を確認した。また28 nmライン/56 nmピッチ（ラインアンドスペース（L/S=1/1））を形成した電荷量を最適照射エネルギーとし、その時の照射エネルギー（ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）、レジストパターンのショット内で倒れ（コラプス）が見られない最小のCD（Critical Dimension）サイズ及びLWR（Line Width Roughness）を表4に示す。実施例1～10では比較例2と比較して最適照射エネルギーの低減が確認され、また実施例1～10では比較例1と比較して最小CDサイズの向上、LWRの低減が確認された。

[0166] [表4]

	照射エネルギー ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	最小CDサイズ (nm)	LWR (nm)
実施例1	475	19.9	3.17
実施例2	476	19.8	3.17
実施例3	479	20.0	3.16
実施例4	475	19.6	3.03
実施例5	469	19.1	3.03
実施例6	476	19.2	3.00
実施例7	483	<19.9	3.02
実施例8	432	21.1	3.16
実施例9	439	21.1	3.20
実施例10	475	20.2	3.19
比較例1	477	21.7	3.23
比較例2	495	<20.0	2.99

請求の範囲

- [請求項1] ポリマー（A）、疎水性置換基を有する化合物（B）及び溶剤（C）を含む、レジスト下層膜形成用組成物。
- [請求項2] 前記ポリマー（A）が、イソシアヌル酸系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、アクリル系ポリマー及びポリエーテルの少なくともいずれかである、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] 前記ポリマー（A）が、単位構造中にヒドロキシ基を有するポリマーである、請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。
- [請求項4] 前記化合物（B）の前記疎水性置換基が、置換されていてもよいアリアル基、又は置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基である、請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。
- [請求項5] 前記溶剤（C）が、アルキレングリコールモノアルキルエーテル及び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からなる群より選択される少なくとも一種を含む、請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。
- [請求項6] 架橋剤（D）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7] 前記架橋剤（D）が、アミノプラスチック架橋剤及びフェノプラスチック架橋剤からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項6に記載のレジスト下層膜形成用組成物。
- [請求項8] 硬化触媒（E）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] 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11] 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、
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/JP2023/044231

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G03F 7/11</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/20</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/027</i> (2006.01)i FI: G03F7/11 503; G03F7/11 502; H01L21/30 573; G03F7/20 521		
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; G03F7/20; 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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/200883 A1 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) 07 October 2021 (2021-10-07) claims, each example, etc.	1-12
X	WO 2021/201167 A1 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) 07 October 2021 (2021-10-07) claims, each example	1-12
X	WO 2020/255985 A1 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) 24 December 2020 (2020-12-24) each comparative example	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 16 January 2024		Date of mailing of the international search report 30 January 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/JP2023/044231

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/200883 A1	07 October 2021	US 2023/0131253 A1 claims, examples CN 115398343 A KR 10-2022-0161272 A TW 202204307 A	
WO 2021/201167 A1	07 October 2021	US 2023/0152699 A1 claims, examples CN 115362216 A KR 10-2022-0162138 A TW 202200675 A	
WO 2020/255985 A1	24 December 2020	US 2022/0397828 A1 comparative examples CN 113994263 A KR 10-2022-0024080 A TW 202113486 A	

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; G03F 7/20(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i FI: G03F7/11 503; G03F7/11 502; H01L21/30 573; G03F7/20 521		
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; G03F7/20; 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）		
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 2021/200883 A1（日産化学株式会社）07.10.2021（2021 - 10 - 07） 請求の範囲、各実施例等	1-12
X	WO 2021/201167 A1（日産化学株式会社）07.10.2021（2021 - 10 - 07） 請求の範囲、各実施例	1-12
X	WO 2020/255985 A1（日産化学株式会社）24.12.2020（2020 - 12 - 24） 各比較例	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 16.01.2024	国際調査報告の発送日 30.01.2024	
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） 川口 真隆 2C 3809 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/JP2023/044231

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/200883	A1	07.10.2021	US	2023/0131253	A1	
					Claims, Examples		
				CN	115398343	A	
				KR	10-2022-0161272	A	
				TW	202204307	A	

WO	2021/201167	A1	07.10.2021	US	2023/0152699	A1	
					Claims, Examples		
				CN	115362216	A	
				KR	10-2022-0162138	A	
				TW	202200675	A	

WO	2020/255985	A1	24.12.2020	US	2022/0397828	A1	
					Comparative Examples		
				CN	113994263	A	
				KR	10-2022-0024080	A	
				TW	202113486	A	
