(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9月6日(06.09.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/181330 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) *G03F 7/26* (2006.01)
C08G 59/48 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
C08G 59/50 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/006699

(22) 国際出願日： 2024年2月26日(26.02.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-028213 2023年2月27日(27.02.2023) JP

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

(72) 発明者：水 落 龍 太 (**MIZUOCHI Ryuta**)；〒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). 井形 航維(**IGATA Kosuke**)；〒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).

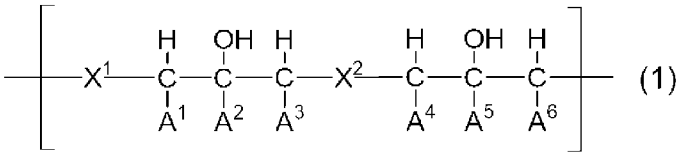
(74) 代理人：高 岡 亮 一，外 (**TAKAOKA Ryoichi** et al.)；〒1710021 東京都豊島区西池袋５－４－７ 池袋トーセイビル５階 高岡ＩＰ特許事務所 Tokyo (JP).

(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, 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).

(54) **Title:** RESIST UNDERLAYER FILM FORMATION COMPOSITION

(54) 発明の名称： レジスト下層膜形成用組成物



(1)

(57) **Abstract:** This resist underlayer film formation composition comprises: a polymer (A) having a repeating unit represented by formula (1); and a solvent (B). (In formula (1), X^1 represents a bivalent group having a ring structure and an iodine atom directly bound to the ring structure. X^2 represents a bivalent group. A^1, A^2, A^3, A^4, A^5, and A^6 each independently represent a hydrogen atom, a methyl group, or an ethyl group.)

(57) 要約：下記式（１）で表される繰り返し単位を有するポリマー（Ａ）、及び溶剤（Ｂ）を含む、レジスト下層膜形成用組成物。（式（１）中、X^1は、環構造と、前記環構造に直接結合したヨウ素原子とを有する２価の基を表す。X^2は、２価の基を表す。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。）

［続葉有］

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

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３６５ｎｍ）、ＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）に加え、最先端の微細加工にはＥＵＶ光（波長１３．５ｎｍ）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、特定の構造を有するポリマーを含む反射防止膜形成組成物が開示されている。特許文献２には、特定のモノマーに由来する繰り返し単位を含むポリマーと架橋剤とを含む下層コーティング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２００５／０９８５４２号公報

特許文献2：特開２０２０－７６０８１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、レジストパターンを高感度で形成できること、エッチング速度が速いことなどが挙げられる。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、リソグラフィー特性を低下させることなく、エッチング速度が速いレジスト下層膜を形成可能なレジスト下層膜形成用組成物、並びに当該レジスト下層膜形成用組成物を用いた、レジスト下層膜、積層体、半導体素子の製造方法、及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

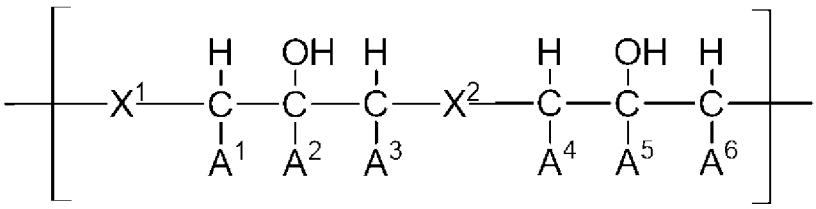
課題を解決するための手段

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

[0007] すなわち、本発明は以下の態様を包含するものである。

［１］ 下記式（１）で表される繰り返し単位を有するポリマー（Ａ）、及び溶剤（Ｂ）を含む、レジスト下層膜形成用組成物。

[化1]



(1)

（式（１）中、X^1は、環構造と、前記環構造に直接結合したヨウ素原子とを有する２価の基を表す。

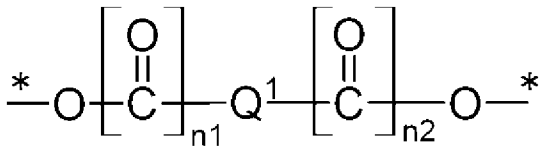
X^2は、２価の基を表す。

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。）

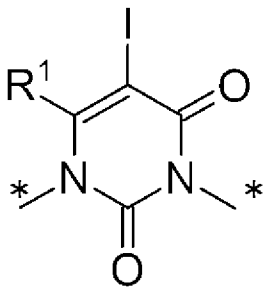
［２］ 前記式（１）中のX^1が、下記式（２－１）で表される基、下記式（２－２）で表される基、及び下記式（２－３）で表される基のいずれかを

表す、［１］に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

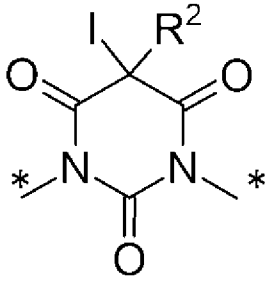
[化2]



(2-1)



(2-2)



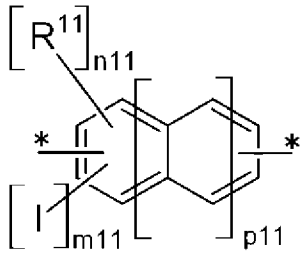
(2-3)

（式（２－１）中、Q^1は、下記式（２－１－１）で表される２価の有機基、下記式（２－１－２）で表される２価の有機基、下記式（２－１－３）で表される２価の有機基、又は下記式（２－１－４）で表される２価の有機基を表す。ｎ１及びｎ２は、それぞれ独立して、０又は１を表す。＊は、結合手を表す。

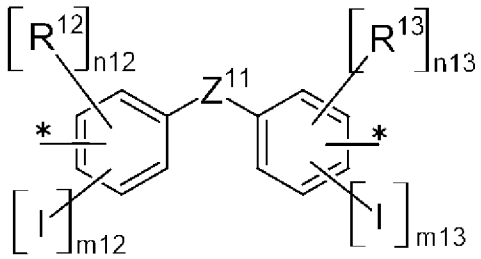
式（２－２）中、R^1は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素原子数１～１０の有機基を表す。＊は、結合手を表す。

式（２－３）中、R^2は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素原子数１～１０の有機基を表す。＊は、結合手を表す。）

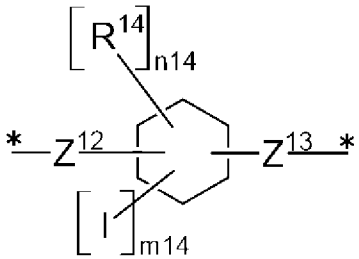
[化3]



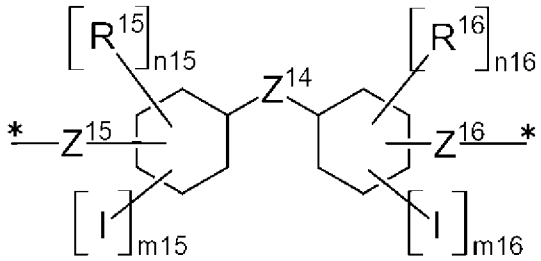
(2-1-1)



(2-1-2)



(2-1-3)



(2-1-4)

（式（２－１－１）～（２－１－４）中、R^{11}～R^{16}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子（ただし、ヨウ素原子を除く。）、ヒドロキシ基、シアノ基、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、炭素原子数２～６のアルキニル基、炭素原子数１～６のアルコキシ基、炭素原子数２～６のアルケニルオキシ基、炭素原子数２～６のアルキニルオキシ基、炭素原子数２～６のアシル基、炭素原子数６～１２のアリールオキシ基、炭素原子数７～１３のアリールカルボニル基、炭素原子数７～１３のアラルキル基、又は－Ｎ（R^{a}）（R^{b}）（R^{a}及びR^{b}は、それぞれ独立して、水素原

子、又は炭素原子数１～６のアルキル基を表す。）を表す。＊は、結合手を表す。

式（２－１－１）中、ｐ１１は０～２の整数を表す。ｐ１１が０のとき、ｍ１１は１～４の整数を表し、ｎ１１は０～３の整数を表し、ｍ１１とｎ１１との合計は４以下である。ｐ１１が１のとき、ｍ１１は１～６の整数を表し、ｎ１１は０～５の整数を表し、ｍ１１とｎ１１との合計は６以下である。ｐ１１が２のとき、ｍ１１は１～８の整数を表し、ｎ１１は０～７の整数を表し、ｍ１１とｎ１１との合計は８以下である。R^{11}が２以上のとき、２以上のR^{11}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

式（２－１－２）中、Z^{11}は、単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、又は炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。ｍ１２及びｍ１３は、それぞれ独立して、０～４の整数を表し、ｎ１２及びｎ１３は、それぞれ独立して、０～４の整数を表し、ｍ１２とｍ１３との合計は１以上であり、ｍ１２とｎ１２との合計は４以下であり、ｍ１３とｎ１３との合計は４以下である。R^{12}が２以上のとき、２以上のR^{12}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。R^{13}が２以上のとき、２以上のR^{13}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

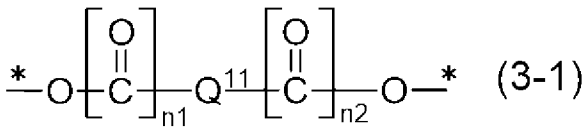
式（２－１－３）中、Z^{12}及びZ^{13}は、それぞれ独立して、単結合、又は炭素原子数１～６の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基を表す。ｍ１４は１～４の整数を表し、ｎ１４は０～３の整数を表し、ｍ１４とｎ１４との合計は４以下である。R^{14}が２以上のとき、２以上のR^{14}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

式（２－１－４）中、Z^{14}は、単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、又は炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。Z^{15}及びZ^{16}は、それぞれ独立して、単結合、又は炭素原子数１～６の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基を表す。ｍ１５及びｍ１６は、それぞれ独立して、０～４の整数を表し、ｎ１５及びｎ１６は、それぞれ独立して、０～４の整数を表し、ｍ１５とｍ１６との合計は１以上であり、ｍ１５とｎ１５との合

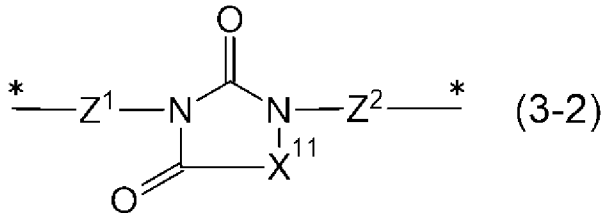
計は４以下であり、ｍ１６とｎ１６との合計は４以下である。Ｒ^{15}が２以上のとき、２以上のＲ^{15}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。Ｒ^{16}が２以上のとき、２以上のＲ^{16}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。）

［３］　前記式（１）中のＸ^{2}が、下記式（３－１）で表される基及び下記式（３－２）で表される基のいずれかを表す、［１］又は［２］に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化4]



(3-1)

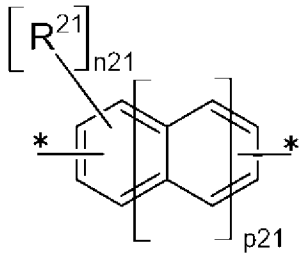


(3-2)

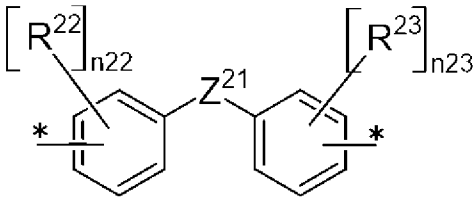
（式（３－１）中、Ｑ^{11}は、酸素原子で中断されていてもよい炭素原子数２～２０の２価の非環状炭化水素基、下記式（３－１－１）で表される２価の有機基、下記式（３－１－２）で表される２価の有機基、下記式（３－１－３）で表される２価の有機基、又は下記式（３－１－４）で表される２価の有機基を表す。ｎ１及びｎ２は、それぞれ独立して、０又は１を表す。＊は、結合手を表す。

式（３－２）中、Ｘ^{11}は、下記式（３－２－１）～（３－２－３）のいずれかで表される２価の基を表す。Ｚ^{1}及びＺ^{2}は、それぞれ独立して、単結合又は下記式（２－２－４）で表される２価の基を表す。＊は、結合手を表す。）

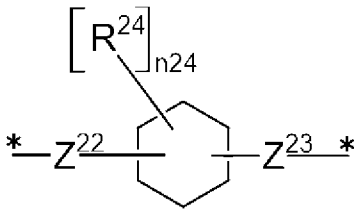
[化5]



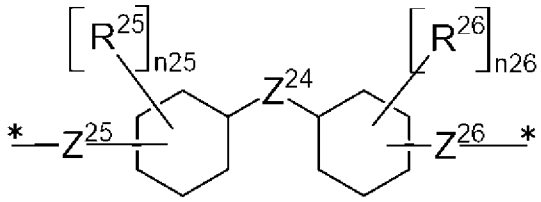
(3-1-1)



(3-1-2)



(3-1-3)



(3-1-4)

（式（３－１－１）～（３－１－４）中、Ｒ^{21}～Ｒ^{26}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、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、炭素原子数２～６のアルキニル基、炭素原子数１～６のアルコキシ基、炭素原子数２～６のアルケニルオキシ基、炭素原子数２～６のアルキニルオキシ基、炭素原子数２～６のアシル基、炭素原子数６～１２のアリールオキシ基、炭素原子数７～１３のアリールカルボニル基、又は炭素原子数７～１３のアラルキル基を表す。＊は、結合手を表す。

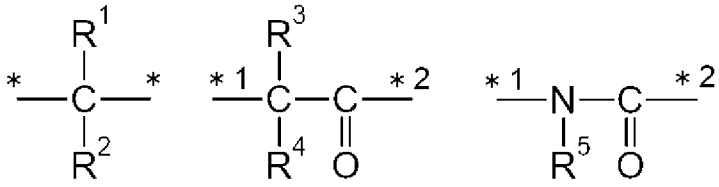
式（３－１－１）中、ｐ２１は０～２の整数を表す。ｐ２１が０のとき、ｎ２１は０～４の整数を表す。ｐ２１が１のとき、ｎ２１は０～６の整数を表す。ｐ２１が２のとき、ｎ２１は０～８の整数を表す。Ｒ^{21}が２以上のとき、２以上のＲ^{21}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

式（３－１－２）中、Z^{21}は、単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、又は炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。ｎ２２及びｎ２３は、それぞれ独立して、０～４の整数を表す。R^{22}が２以上のとき、２以上のR^{22}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。R^{23}が２以上のとき、２以上のR^{23}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

式（３－１－３）中、Z^{22}及びZ^{23}は、それぞれ独立して、単結合、又は炭素原子数１～６の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基を表す。ｎ２４は０～４の整数を表す。R^{24}が２以上のとき、２以上のR^{24}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

式（３－１－４）中、Z^{24}は、単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、又は炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。Z^{25}及びZ^{26}は、それぞれ独立して、単結合、又は炭素原子数１～６の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基を表す。ｎ２５及びｎ２６は、それぞれ独立して、０～４の整数を表す。R^{25}が２以上のとき、２以上のR^{25}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。R^{26}が２以上のとき、２以上のR^{26}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。）

[化6]



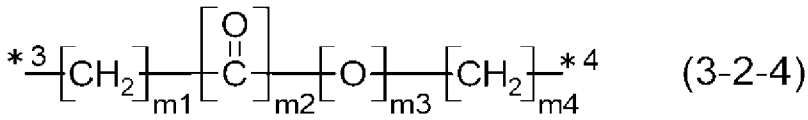
(3-2-1)　(3-2-2)　(3-2-3)

（式（３－２－１）～（３－２－３）中、R^{1}～R^{5}は、それぞれ独立して、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。R^3とR^4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は式（３－２）中の炭素原子に結合する結合手を表す。＊２は式（３－２）中の窒素原子に結合する結合手を表す。）

[化7]



(3-2-4)

（式（３－２－４）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（３－２）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。）

［４］　前記溶剤（Ｂ）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［３］のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

［５］　架橋剤（Ｃ）を更に含む、［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］　硬化触媒（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］　［１］から［６］のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物の硬化物である、レジスト下層膜。

［８］　半導体基板と、

［７］に記載のレジスト下層膜と、

を備える積層体。

［９］　半導体基板の上に、［１］から［６］のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いて、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。

［１０］　半導体基板の上に、［１］から［６］のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いて、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、リソグラフィー特性を低下させることなく、エッチング速度が速いレジスト下層膜を形成可能なレジスト下層膜形成用組成物、並びに当該レジスト下層膜形成用組成物を用いた、レジスト下層膜、積層体、半導体素子の製造方法、及びパターン形成方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009]（レジスト下層膜形成用組成物）

本発明のレジスト下層膜形成用組成物は、下記式（１）で表される繰り返し単位を有するポリマー（Ａ）、及び溶剤（Ｂ）を含む。

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

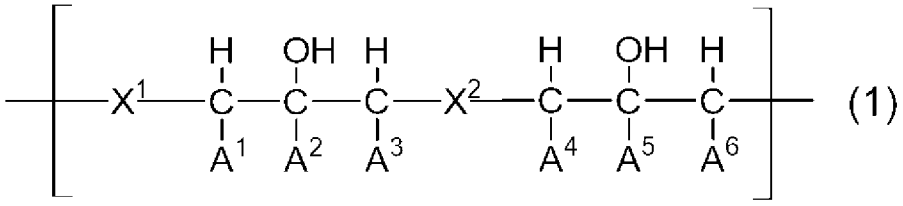
ポリマー（Ａ）は、環構造に直接結合したヨウ素原子を有する。

ポリマー（Ａ）が環構造に直接結合したヨウ素原子を有することにより、ポリマー（Ａ）が環構造に直接結合したヨウ素原子を有しない場合と比べて、リソグラフィー特性（例えば、感度、レジストパターン）を低下させることなく、レジスト下層膜のエッチング速度を早くすることが可能となる。

[0010] ＜ポリマー（Ａ）＞

ポリマー（Ａ）は、下記式（１）で表される繰り返し単位を有する。

[化8]



(1)

（式（１）中、Ｘ^{1}は、環構造と、前記環構造に直接結合したヨウ素原子とを有する２価の基を表す。

Ｘ^{2}は、２価の基を表す。

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。）

[0011] Ａ^{1}、Ａ^{2}、Ａ^{3}、Ａ^{4}、Ａ^{5}及びＡ^{6}は、水素原子であることが好ましい。

[0012] ＜＜Ｘ^{1}＞＞

式（１）中のＸ^{1}の炭素原子数としては、特に制限されないが、例えば、４～２０が挙げられる。

Ｘ^{1}は、２価の基を構成する原子として、ヨウ素原子、及び炭素原子を少なくとも有する。Ｘ^{1}は、更に、２価の基を構成する原子として、水素原子、酸素原子、窒素原子などを有していてもよい。

[0013] Ｘ^{1}における環構造としては、芳香族環であってもよいし、非芳香族環であってもよい。

環構造としては、炭化水素環であってもよいし、ヘテロ環であってもよい。

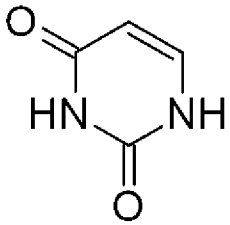
環構造としては、芳香族環が好ましく、芳香族炭化水素環がより好ましい。芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などが挙げられる。

非芳香族の炭化水素環としては、例えば、シクロヘキサン環が挙げられる。

また、環構造としては、ウラシル環、ピリミジントリオン環が好ましい。

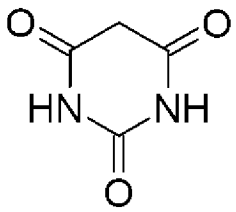
ウラシルとは、下記式で表されるヘテロ環化合物である。

[化9]



[0014] ピリミジントリオンとは、下記式で表されるヘテロ環化合物である。

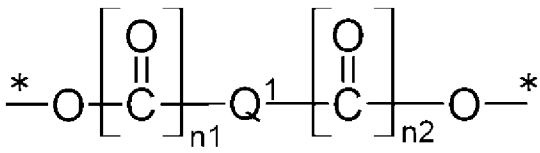
[化10]



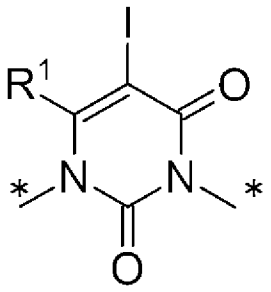
[0015] １つの環構造に直接結合するヨウ素原子の数としては、１つであってよいし、２つ以上であってもよい。

[0016] 式（１）中のＸ^{1}としては、本発明の効果を好適に得る観点から、下記式（２－１）で表される基及び下記式（２－２）で表される基のいずれかを表すことが好ましい。

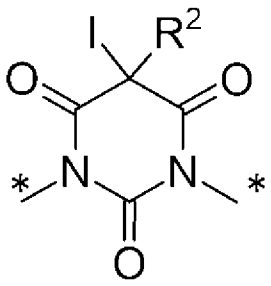
[化11]



(2-1)



(2-2)



(2-3)

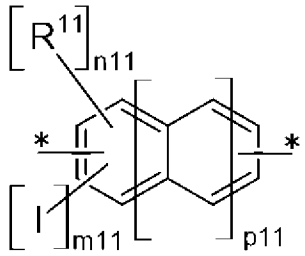
（式（２－１）中、Ｑ[1]は、下記式（２－１－１）で表される２価の有機基、下記式（２－１－２）で表される２価の有機基、下記式（２－１－３）で表される２価の有機基、又は下記式（２－１－４）で表される２価の有機基を表す。ｎ１及びｎ２は、それぞれ独立して、０又は１を表す。＊は、結合手を表す。

式（２－２）中、Ｒ[1]は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素原子数１～１０の有機基を表す。＊は、結合手を表す。

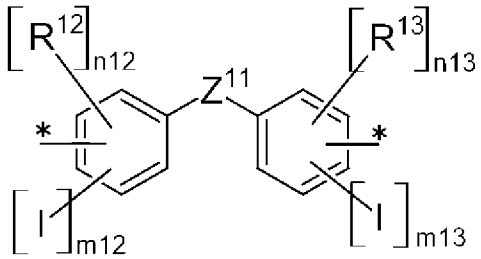
式（２－３）中、Ｒ[2]は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素原子数１～１０の有機基を表す。＊は、結合手を表す。）

なお、式（２－２）及び式（２－３）中の「Ｉ」は、ヨウ素原子を表す。

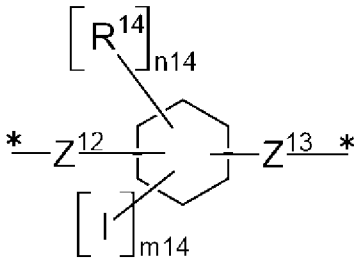
[化12]



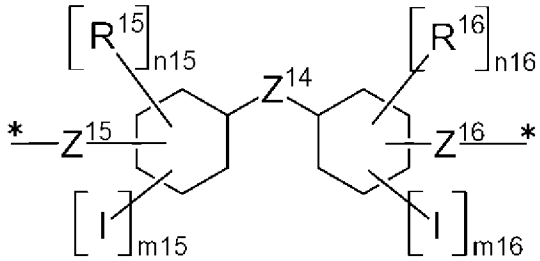
(2-1-1)



(2-1-2)



(2-1-3)



(2-1-4)

（式（２－１－１）～（２－１－４）中、R^{11}～R^{16}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子（ただし、ヨウ素原子を除く。）、ヒドロキシ基、シアノ基、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、炭素原子数２～６のアルキニル基、炭素原子数１～６のアルコキシ基、炭素原子数２～６のアルケニルオキシ基、炭素原子数２～６のアルキニルオキシ基、炭素原子数２～６のアシル基、炭素原子数６～１２のアリールオキシ基、炭素原子数７～１３のアリールカルボニル基、炭素原子数７～１３のアラルキル基、又は－Ｎ（R^{a}）（R^{b}）（R^{a}及びR^{b}は、それぞれ独立して、水素原

子、又は炭素原子数１～６のアルキル基を表す。）を表す。＊は、結合手を表す。

式（２－１－１）中、ｐ１１は０～２の整数を表す。ｐ１１が０のとき、ｍ１１は１～４の整数を表し、ｎ１１は０～３の整数を表し、ｍ１１とｎ１１との合計は４以下である。ｐ１１が１のとき、ｍ１１は１～６の整数を表し、ｎ１１は０～５の整数を表し、ｍ１１とｎ１１との合計は６以下である。ｐ１１が２のとき、ｍ１１は１～８の整数を表し、ｎ１１は０～７の整数を表し、ｍ１１とｎ１１との合計は８以下である。R^{11}が２以上のとき、２以上のR^{11}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

式（２－１－２）中、Z^{11}は、単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、又は炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。ｍ１２及びｍ１３は、それぞれ独立して、０～４の整数を表し、ｎ１２及びｎ１３は、それぞれ独立して、０～４の整数を表し、ｍ１２とｍ１３との合計は１以上であり、ｍ１２とｎ１２との合計は４以下であり、ｍ１３とｎ１３との合計は４以下である。R^{12}が２以上のとき、２以上のR^{12}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。R^{13}が２以上のとき、２以上のR^{13}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

式（２－１－３）中、Z^{12}及びZ^{13}は、それぞれ独立して、単結合、又は炭素原子数１～６の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基を表す。ｍ１４は１～４の整数を表し、ｎ１４は０～３の整数を表し、ｍ１４とｎ１４との合計は４以下である。R^{14}が２以上のとき、２以上のR^{14}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

式（２－１－４）中、Z^{14}は、単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、又は炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。Z^{15}及びZ^{16}は、それぞれ独立して、単結合、又は炭素原子数１～６の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基を表す。ｍ１５及びｍ１６は、それぞれ独立して、０～４の整数を表し、ｎ１５及びｎ１６は、それぞれ独立して、０～４の整数を表し、ｍ１５とｍ１６との合計は１以上であり、ｍ１５とｎ１５との合

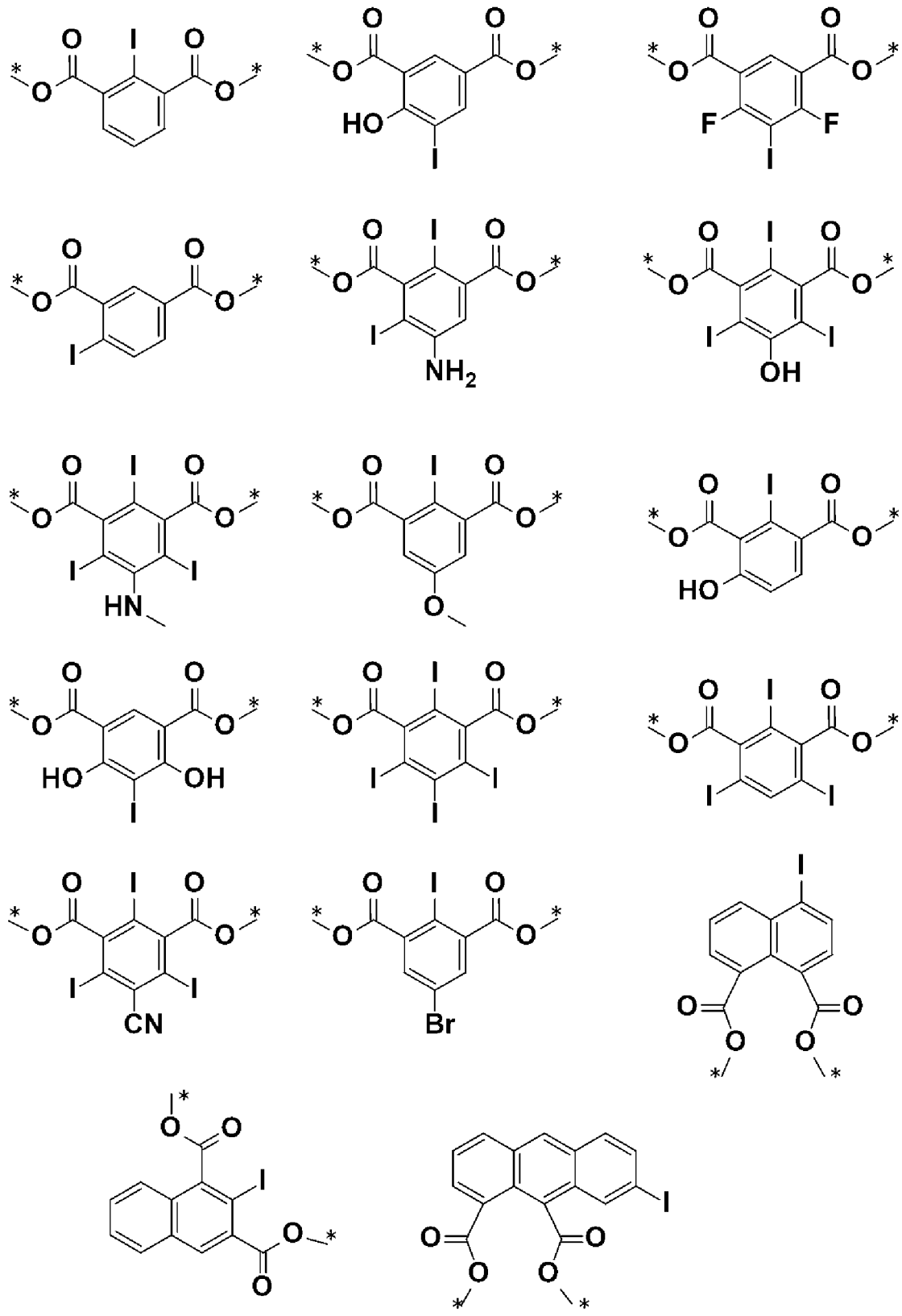
計は４以下であり、ｍ１６とｎ１６との合計は４以下である。R^{15}が２以上のとき、２以上のR^{15}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。R^{16}が２以上のとき、２以上のR^{16}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。）

なお、式（２－１－１）～式（２－１－４）中の「Ｉ」は、ヨウ素原子を表す。

[0017] 式（２－２）中のR^{1}及び式（２－３）中のR^{2}における炭素原子数１～１０の有機基としては、置換基を有していてもよい炭素原子数１～６のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素原子数２～６のアルケニル基などが挙げられる。置換基としては、ハロゲン原子、炭素原子数１～６のアルコキシ基などが挙げられる。

[0018] 式（２－１）で表される基としては、例えば、下記式で表される２価の基が挙げられる。これらは一例であり、式（２－１）で表される基はこれらに限定されない。

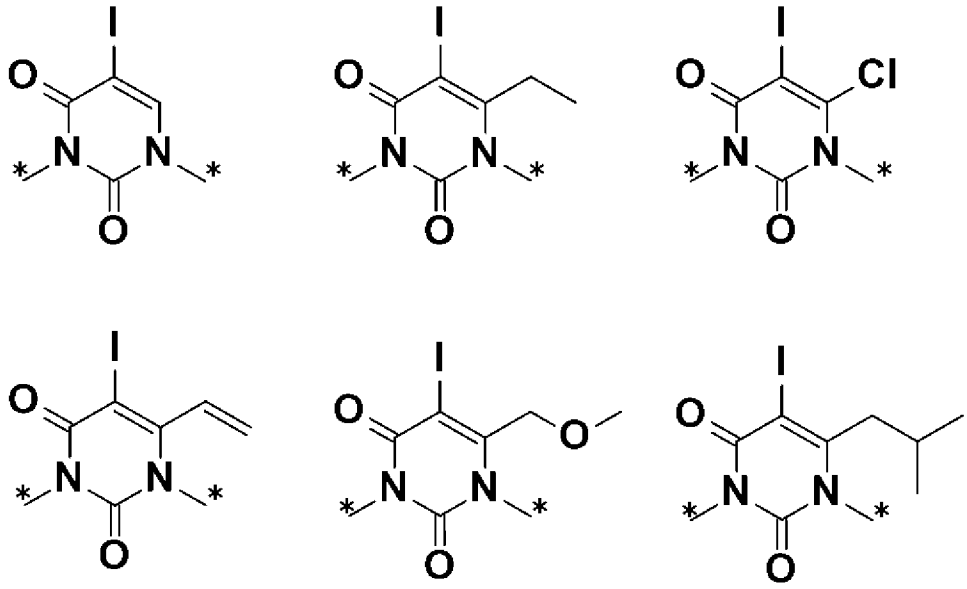
[化13]



（＊は、結合手を表す。）

[0019] 式（２－２）で表される基としては、例えば、下記式で表される２価の基が挙げられる。これらは一例であり、式（２－２）で表される基はこれらに限定されない。

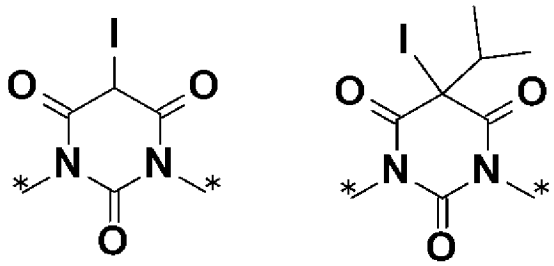
[化14]



（＊は、結合手を表す。）

[0020] 式（２－３）で表される基としては、例えば、下記式で表される２価の基が挙げられる。これらは一例であり、式（２－３）で表される基はこれらに限定されない。

[化15]



（＊は、結合手を表す。）

[0021] ＜＜Ｘ^{2}＞＞

式（１）中のＸ^{2}は、２価の基であれば、特に制限されず、Ｘ^{1}と同じ２価の基であってもよいし、Ｘ^{1}とは異なる２価の基であってもよい。

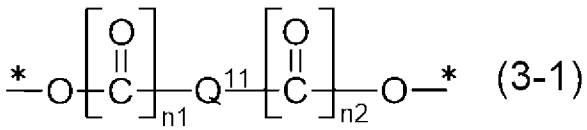
[0022] Ｘ^{2}の炭素原子数としては、特に制限されないが、例えば、４～２０が挙げ

られる。

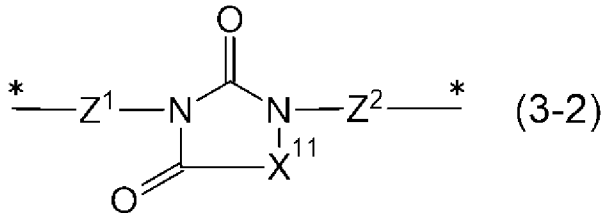
X^2は、２価の基を構成する原子として、炭素原子を少なくとも有する。X^1は、更に、２価の基を構成する原子として、水素原子、酸素原子、窒素原子などを有していてもよい。

[0023] 式（１）中のX^2としては、本発明の効果を好適に得る観点から、下記式（３－１）で表される基及び下記式（３－２）で表される基のいずれかを表すことが好ましい。

[化16]



(3-1)

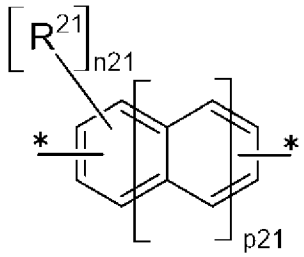


(3-2)

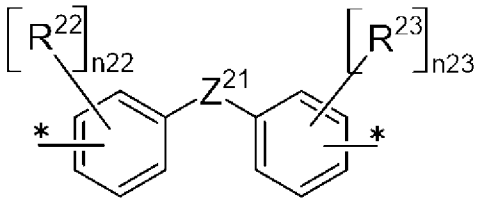
（式（３－１）中、Q^{11}は、酸素原子で中断されていてもよい炭素原子数２～２０の２価の非環状炭化水素基、下記式（３－１－１）で表される２価の有機基、下記式（３－１－２）で表される２価の有機基、下記式（３－１－３）で表される２価の有機基、又は下記式（３－１－４）で表される２価の有機基を表す。ｎ１及びｎ２は、それぞれ独立して、０又は１を表す。＊は、結合手を表す。

式（３－２）中、X^{11}は、下記式（３－２－１）～（３－２－３）のいずれかで表される２価の基を表す。Z^1及びZ^2は、それぞれ独立して、単結合又は下記式（２－２－４）で表される２価の基を表す。＊は、結合手を表す。）

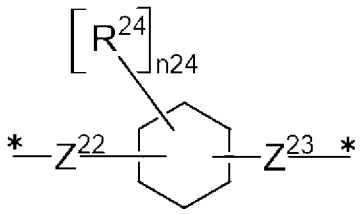
[化17]



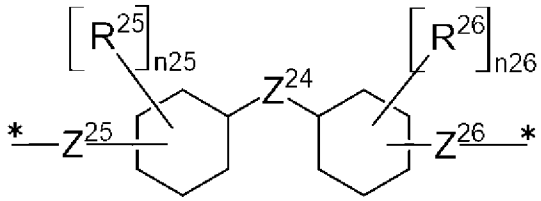
(3-1-1)



(3-1-2)



(3-1-3)



(3-1-4)

（式（３－１－１）～（３－１－４）中、Ｒ^{21}～Ｒ^{26}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、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、炭素原子数２～６のアルキニル基、炭素原子数１～６のアルコキシ基、炭素原子数２～６のアルケニルオキシ基、炭素原子数２～６のアルキニルオキシ基、炭素原子数２～６のアシル基、炭素原子数６～１２のアリールオキシ基、炭素原子数７～１３のアリールカルボニル基、又は炭素原子数７～１３のアラルキル基を表す。＊は、結合手を表す。

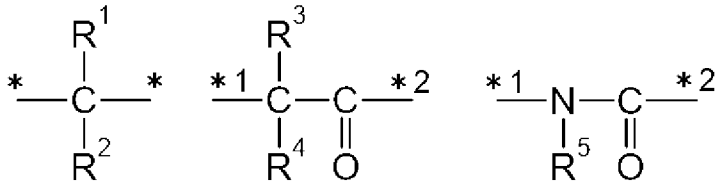
式（３－１－１）中、ｐ２１は０～２の整数を表す。ｐ２１が０のとき、ｎ２１は０～４の整数を表す。ｐ２１が１のとき、ｎ２１は０～６の整数を表す。ｐ２１が２のとき、ｎ２１は０～８の整数を表す。Ｒ^{21}が２以上のとき、２以上のＲ^{21}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

式（３－１－２）中、Ｚ^{21}は、単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、又は炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。ｎ２２及びｎ２３は、それぞれ独立して、０～４の整数を表す。Ｒ^{22}が２以上のとき、２以上のＲ^{22}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。Ｒ^{23}が２以上のとき、２以上のＲ^{23}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

式（３－１－３）中、Ｚ^{22}及びＺ^{23}は、それぞれ独立して、単結合、又は炭素原子数１～６の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基を表す。ｎ２４は０～４の整数を表す。Ｒ^{24}が２以上のとき、２以上のＲ^{24}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

式（３－１－４）中、Ｚ^{24}は、単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、又は炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。Ｚ^{25}及びＺ^{26}は、それぞれ独立して、単結合、又は炭素原子数１～６の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基を表す。ｎ２５及びｎ２６は、それぞれ独立して、０～４の整数を表す。Ｒ^{25}が２以上のとき、２以上のＲ^{25}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。Ｒ^{26}が２以上のとき、２以上のＲ^{26}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。）

[化18]



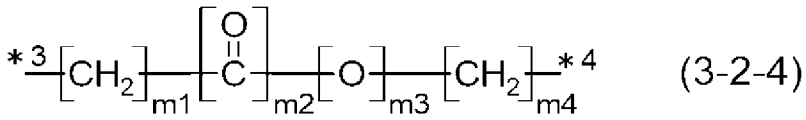
(3-2-1)　(3-2-2)　(3-2-3)

（式（３－２－１）～（３－２－３）中、Ｒ^{1}～Ｒ^{5}は、それぞれ独立して、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。R^3とR^4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は式（３－２）中の炭素原子に結合する結合手を表す。＊２は式（３－２）中の窒素原子に結合する結合手を表す。）

[化19]



(3-2-4)

（式（３－２－４）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（３－２）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。）

[0024] 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。

[0025] 式（３－２－１）～（３－２－３）のR^1～R^5における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のアルキル基としては、例えば、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２～１０のアルコキシアルキル基、炭素原子数３～１０のアルコキシアルコキシアルキル基、炭素原子数１～１０のアルキルチオ基、炭素原子数２～１０のアルキルチオアルキル基などが挙げられる。

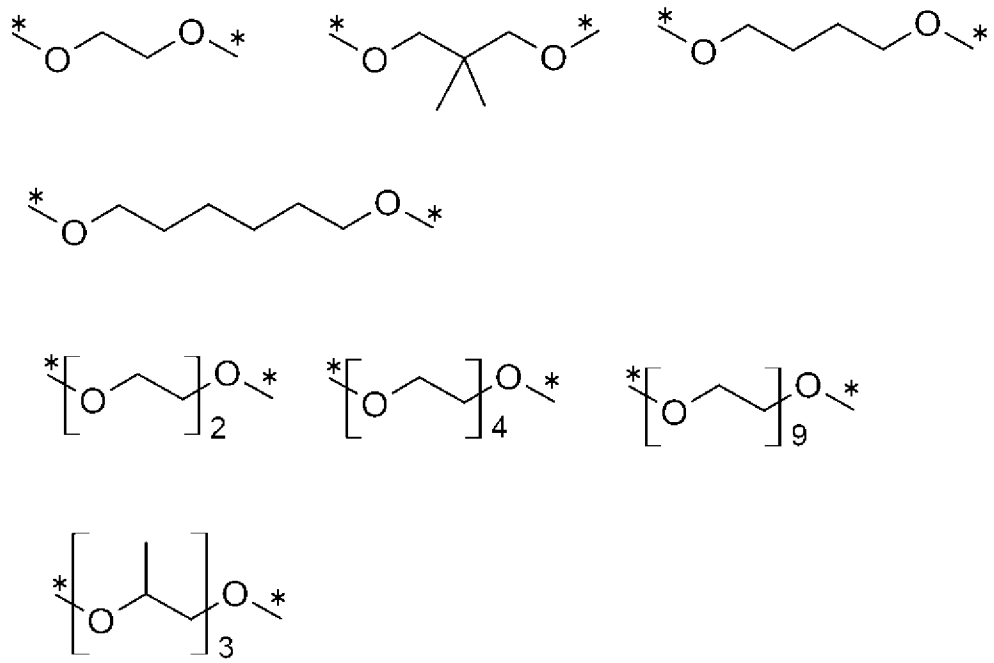
また、酸素原子若しくは硫黄原子で中断されていてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基には、酸素原子若しくは硫黄原子が２以上含まれていてもよい。

[0026] 式（３－１）中のQ^{11}の酸素原子で中断されていてもよい炭素原子数２～２０の２価の非環状炭化水素基としては、例えば、炭素原子数２～１０のアルキレン基、$-CH_2CH_2-(OCH_2CH_2)_n-$（ｎは、１～９の整数を表す。）、$-CH(CH_3)CH_2-(OCH(CH_3)CH_2)_n-$（ｎは、１～５の整数を表す。）などが挙げられる。

炭素原子数２～１０のアルキレン基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよい。

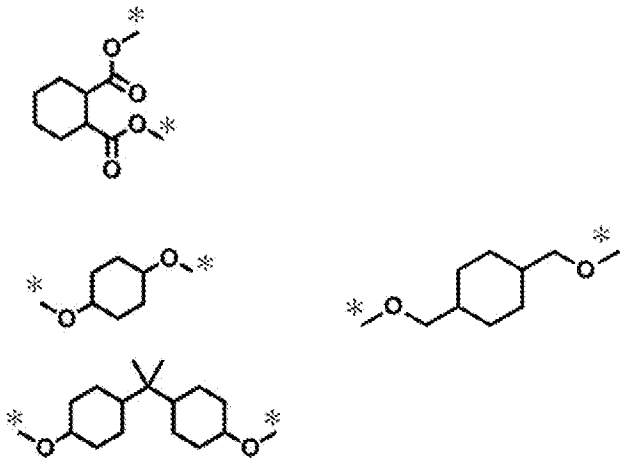
[0027] 式（３－１）で表される基としては、例えば、以下に例示する構造が挙げられる。

[化20]

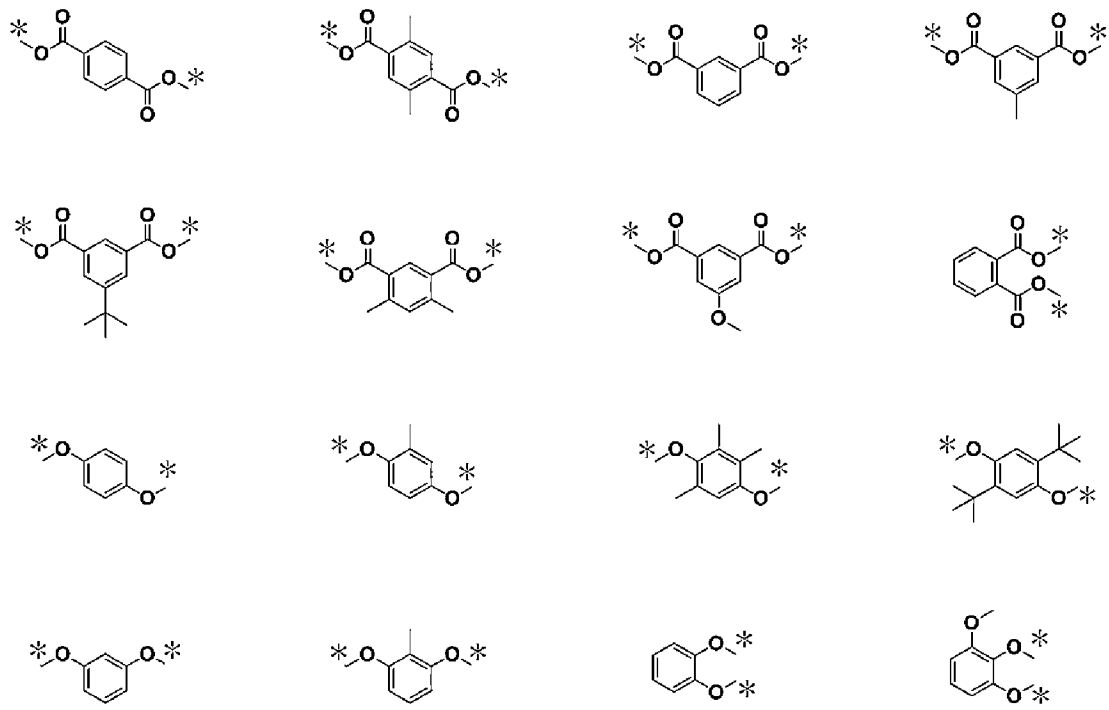


上記例示は、式（３－１）中のＱ^{11}が酸素原子で中断されていてもよい炭素原子数２～２０の２価の非環状炭化水素基である場合の例示である。

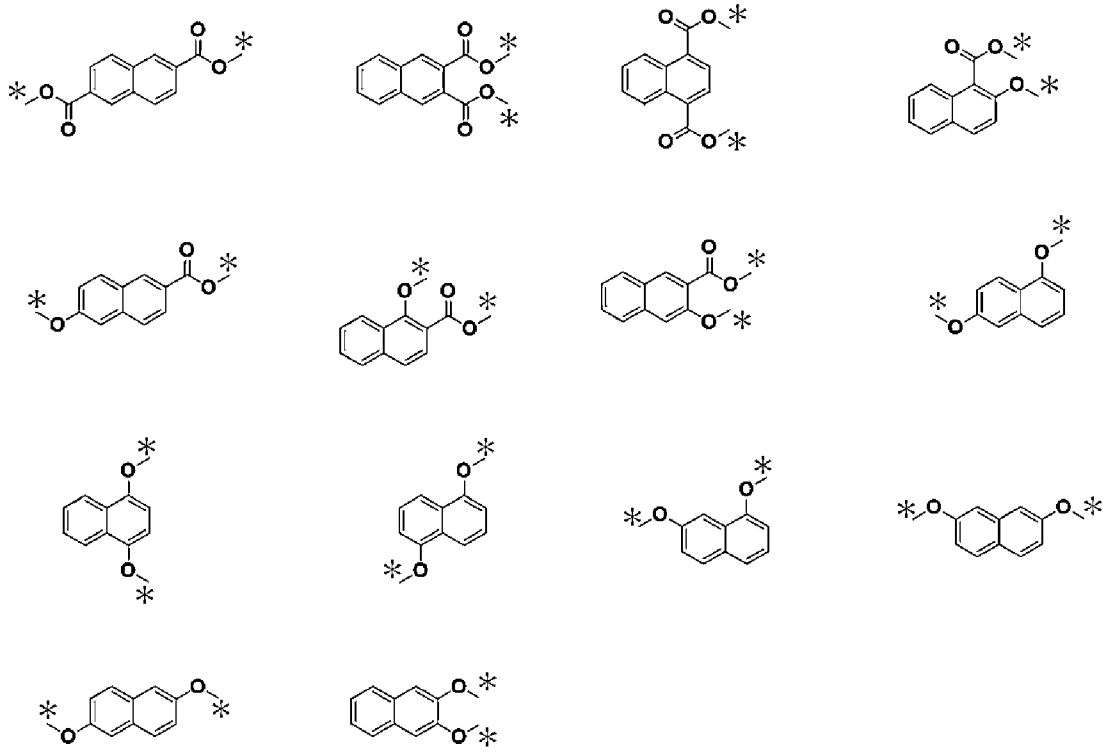
[化21]



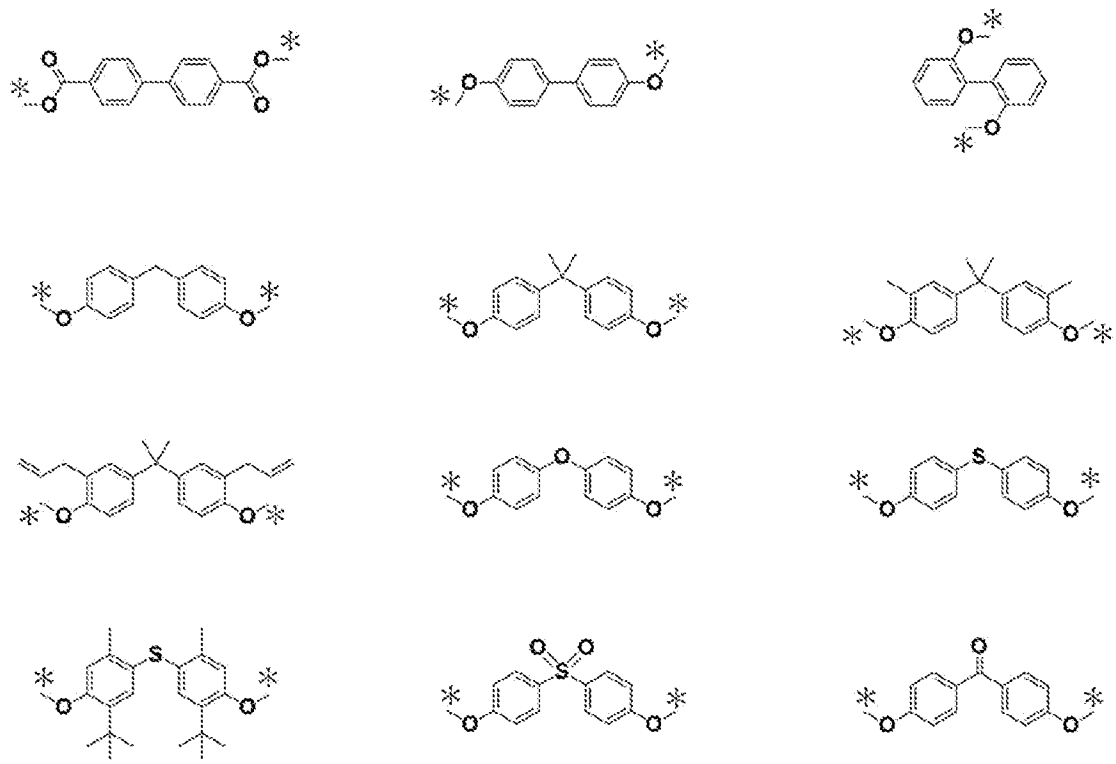
[化22]



[化23]



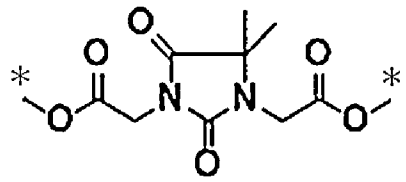
[化24]

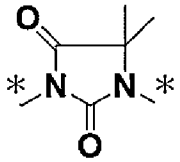


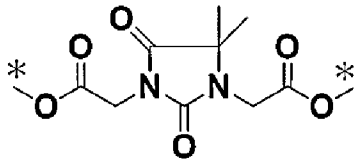
（＊は、結合手を表す。）

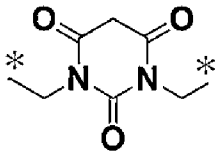
[0028] 式（３－２）で表される基としては、例えば、以下に例示する構造が挙げられる。

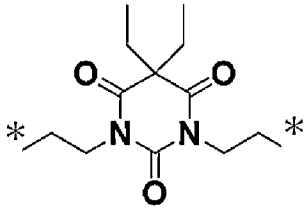
[化25]

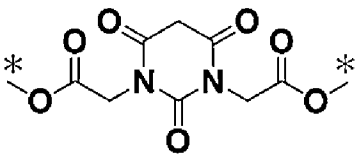


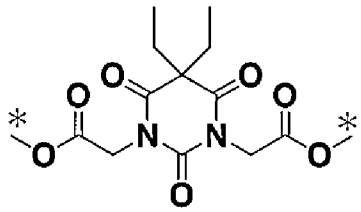




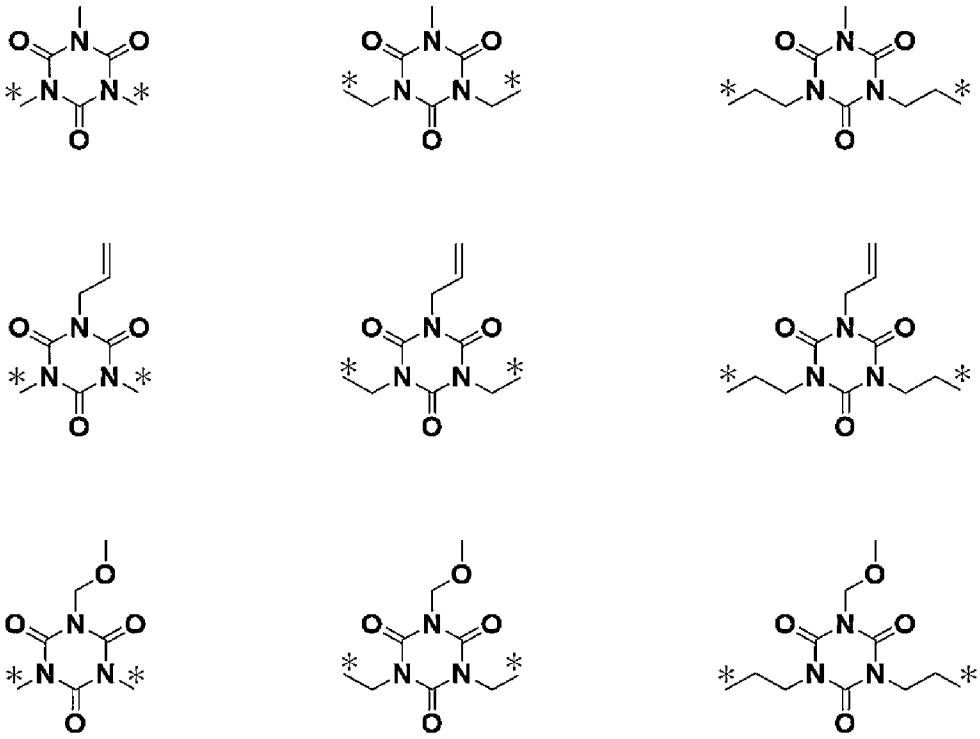




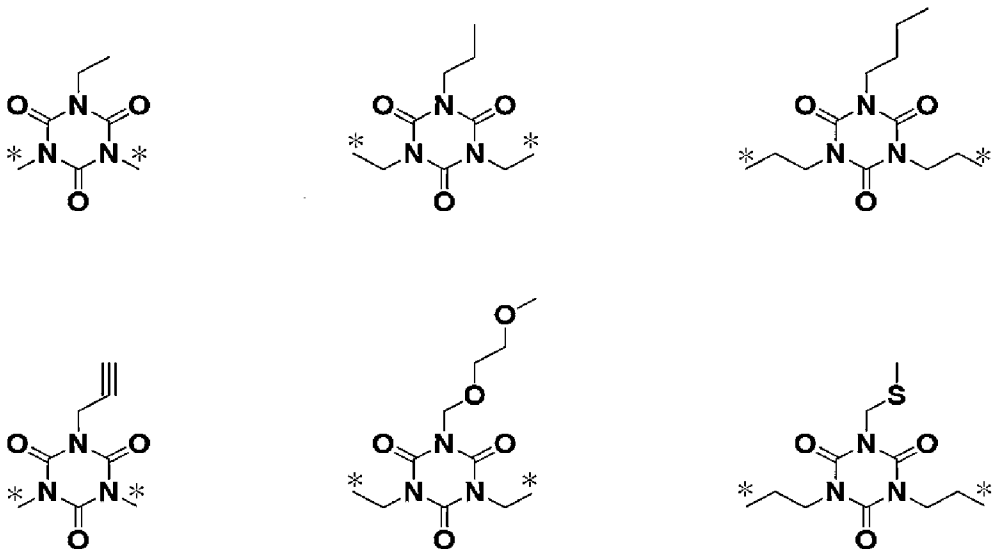




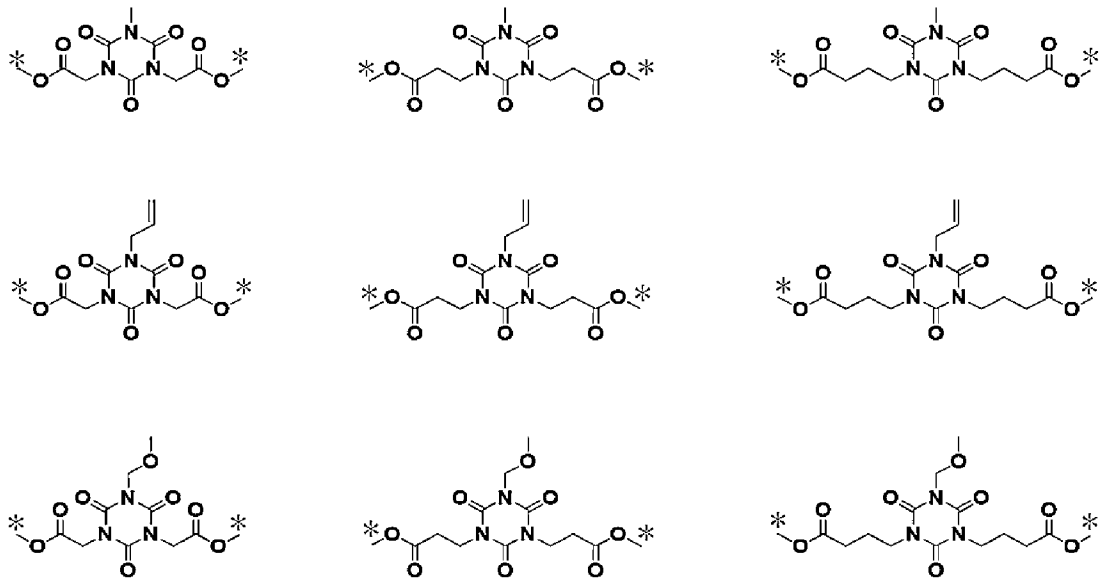
[化26]



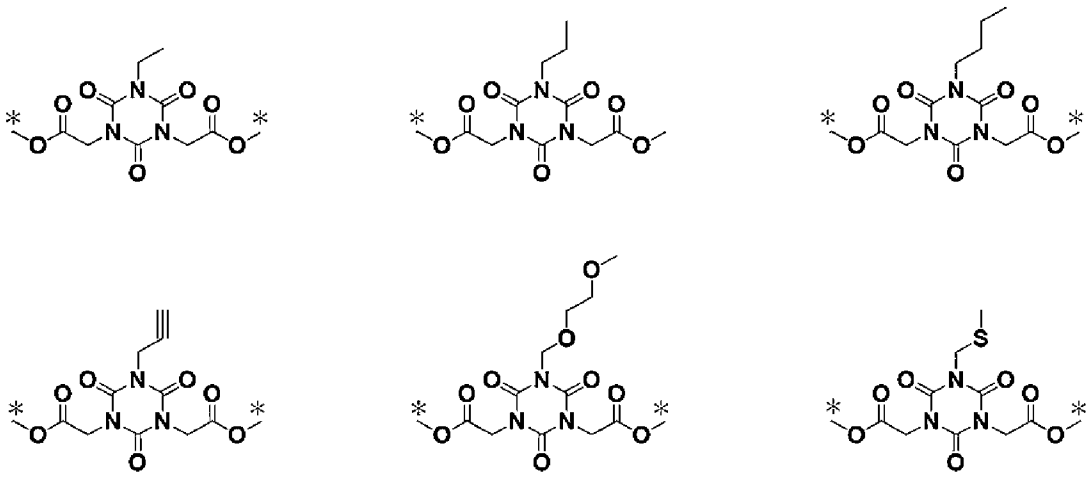
[化27]



[化28]



[化29]



（＊は、結合手を表す。）

[0029] ポリマー（Ａ）は、末端に、炭素－炭素結合がヘテロ原子で中断されていてもよい脂肪族環を有していてもよい。当該脂肪族環は、置換基で置換されていてもよい。

[0030] ポリマー（Ａ）は、例えば、線状の重合体である。線状のポリマー（Ａ）においては、当該脂肪族環を、両末端に有することが好ましい。

置換基で置換されていてもよくかつ炭素－炭素結合がヘテロ原子で中断さ

れていてもよい脂肪族環における置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボキシ基、炭素原子数１～６のアルキル基、炭素原子数１～６のアシル基、炭素原子数１～６のアルコキシ基、炭素原子数２～６のアルキルオキシカルボニル基などが挙げられる。

脂肪族環の員環数としては、例えば、３員環～１０員環が挙げられる。

脂肪族環は、単環であってもよいし、多環であってもよい。

脂肪族環は、飽和脂肪族環であってもよいし、不飽和脂肪族環であってもよい。

置換基で置換されていてもよくかつ炭素－炭素結合がヘテロ原子で中断されていてもよい脂肪族環の総炭素原子数としては、例えば、６～１５が挙げられる。

[0031] ポリマー（Ａ）は、末端に、ハロゲン原子及びヒドロキシ基の少なくともいずれかが結合していてもよい芳香族環を有していてもよい。ハロゲン原子としては、ヨウ素原子が好ましい。芳香族環としては、例えば、芳香族炭化水素環、芳香族複素環が挙げられる。芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などが挙げられる。

[0032] 炭素－炭素結合がヘテロ原子で中断されていてもよい脂肪族環を１価の有機基として表すと、例えば、下記式（Ｚ）で表される。

[化30]



（Ｚ）

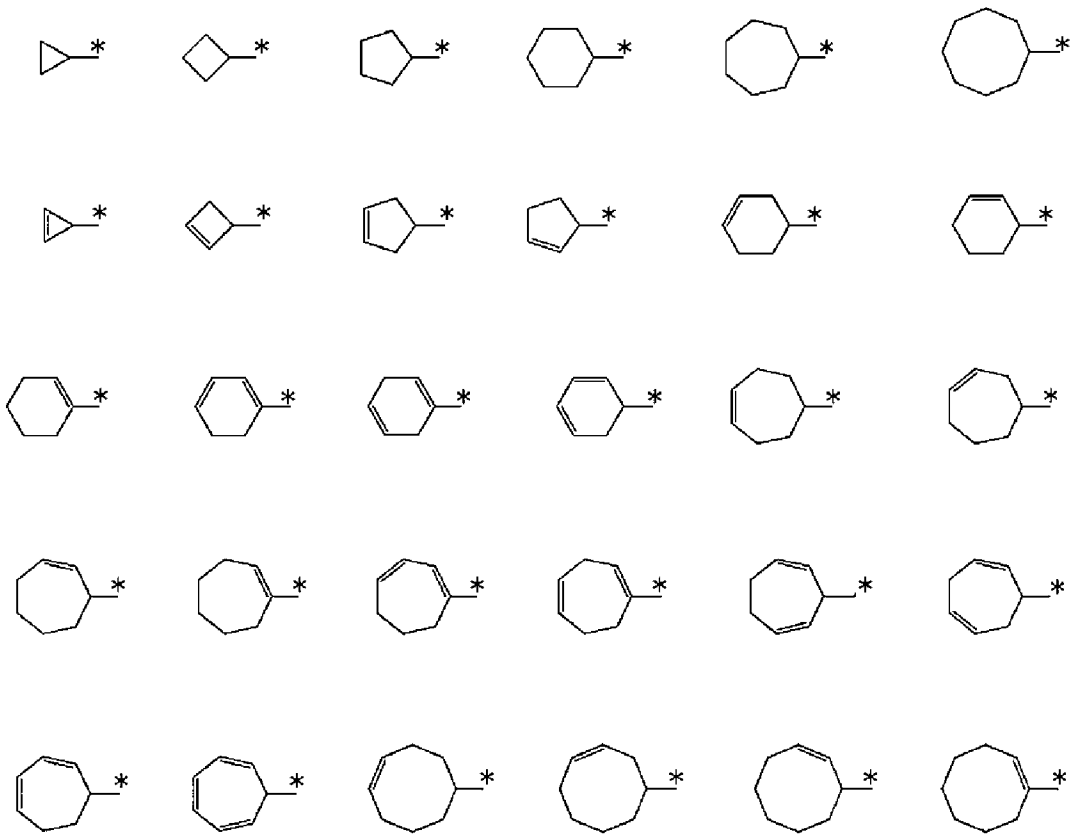
（式（Ｚ）中、Ｚは、置換基で置換されていてもよくかつ炭素－炭素結合がヘテロ原子で中断されていてもよい脂肪族環の前記脂肪族環から水素原子を一つ除いた１価の有機基を表す。＊は、結合手を表す。）

[0033] ハロゲン原子及びヒドロキシ基の少なくともいずれかが結合していてもよい芳香族環を１価の有機基として表すと、例えば、前記式（Ｚ）で表される（ただし、Ｚは、ハロゲン原子及びヒドロキシ基の少なくともいずれかが結合していてもよい芳香族環の前記芳香族環から水素原子を一つ除いた１価の

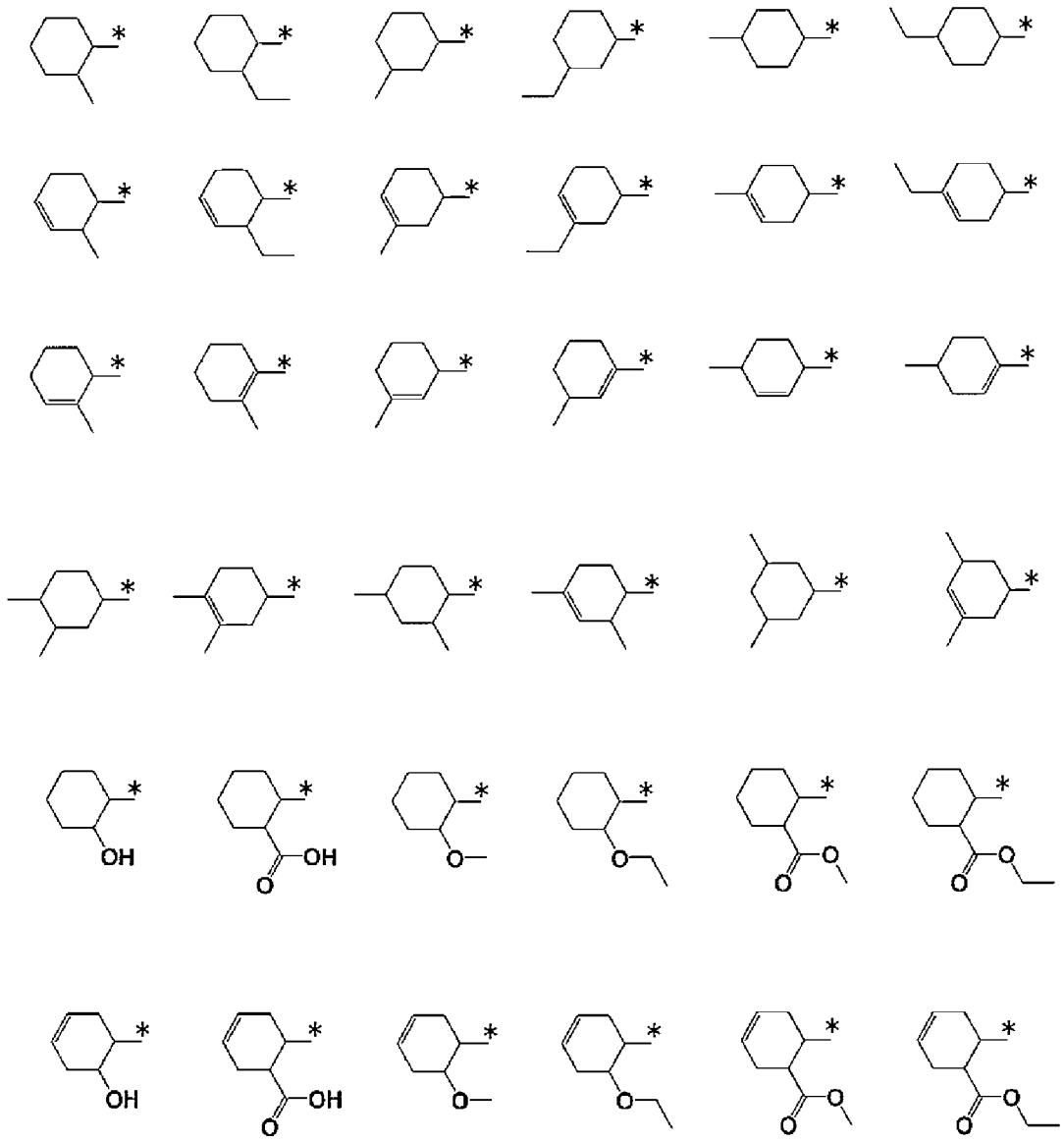
有機基を表す。

[0034] Ｚとしては、例えば、以下の構造が挙げられる。

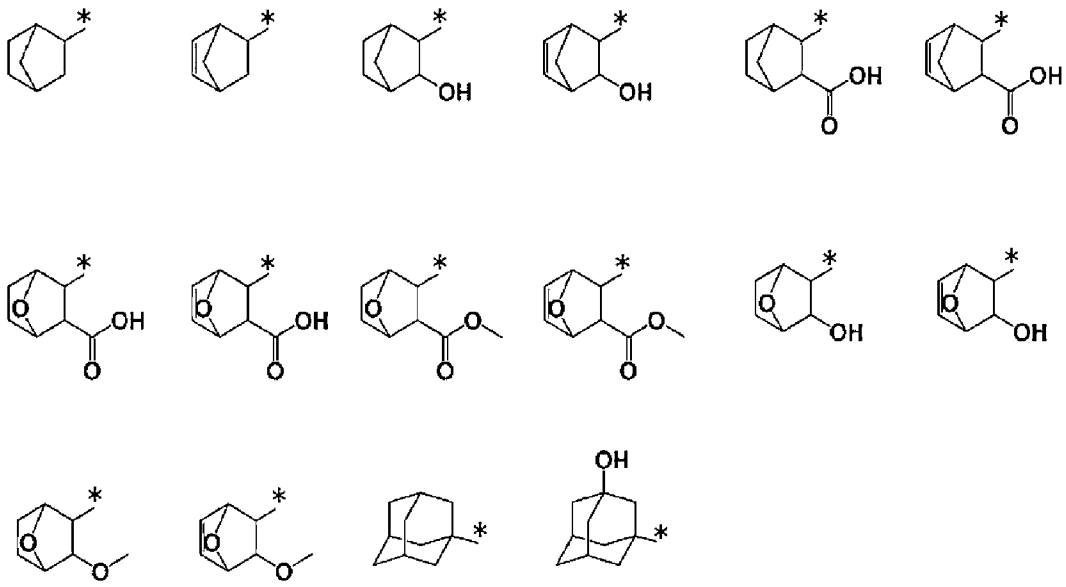
[化31]



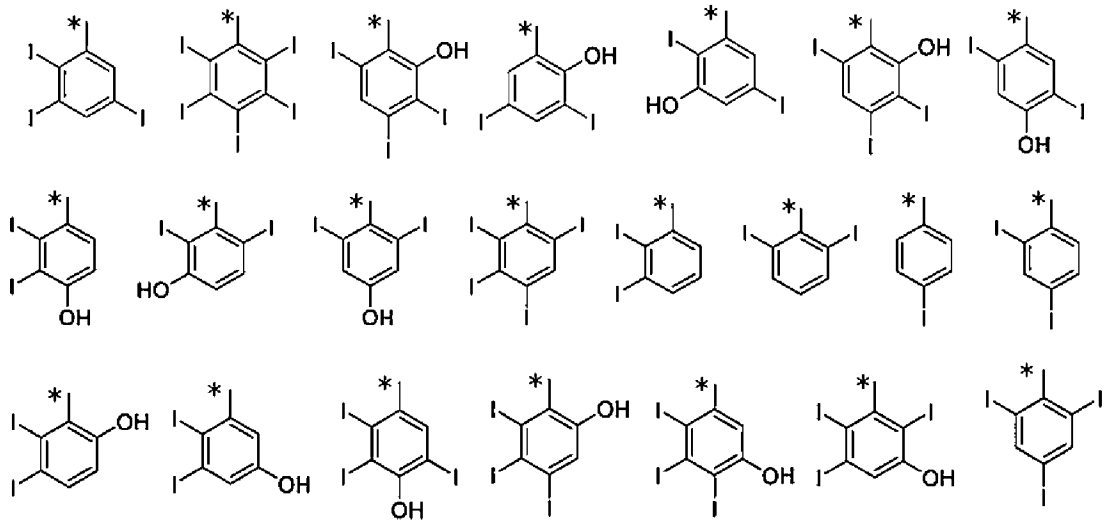
[化32]



[化33]



[化34]



構造中、＊は、結合手を表す。

なお、構造中の「Ｉ」は、ヨウ素原子を表す。

[0035] 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。

[0036] ポリマー（Ａ）の一例の製造方法について説明する。

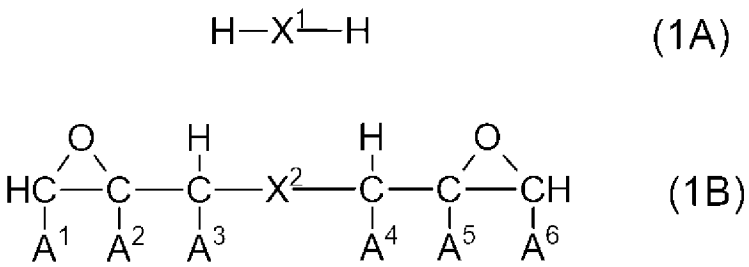
ポリマー（Ａ）の一例は、例えば、以下の反応（Ｉ）～（ＩＩ）により得られる。

[0037] （Ｉ）：下記式（１Ａ）で表される化合物と、下記式（１Ｂ）で表される化合物との反応。

（ＩＩ）：下記式（１Ａ）で表される化合物と、下記式（１Ｂ）で表される化合物と、カルボキシ基を１つ有するモノカルボキシ化合物との反応。

反応（Ｉ）及び（ＩＩ）においては、その他の化合物が併用されてもよい。

[化35]



(1A)

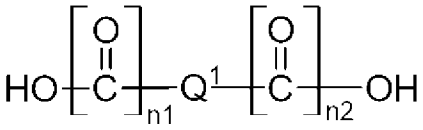
(1B)

（式（１Ａ）中、X^1は、式（１）中のX^1と同義である。

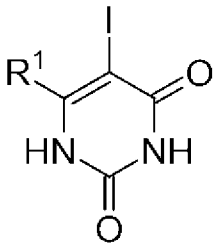
式（１Ｂ）中、X^2、A^1、A^2、A^3、A^4、A^5及びA^6は、それぞれ、式（１）中のX^2、A^1、A^2、A^3、A^4、A^5及びA^6と同義である。）

[0038] 式（１Ａ）で表される化合物としては、例えば、下記式（２－１Ａ）で表される化合物、下記式（２－２Ａ）で表される化合物、下記式（２－３Ａ）で表される化合物が挙げられる。

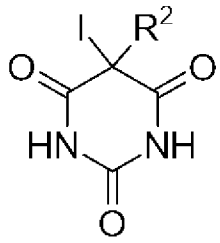
[化36]



(2-1A)



(2-2A)



(2-3A)

（式（２－１Ａ）中、Ｑ[1]、ｎ１、及びｎ２は、それぞれ、式（２－１）中のＱ[1]、ｎ１、及びｎ２と同義である。

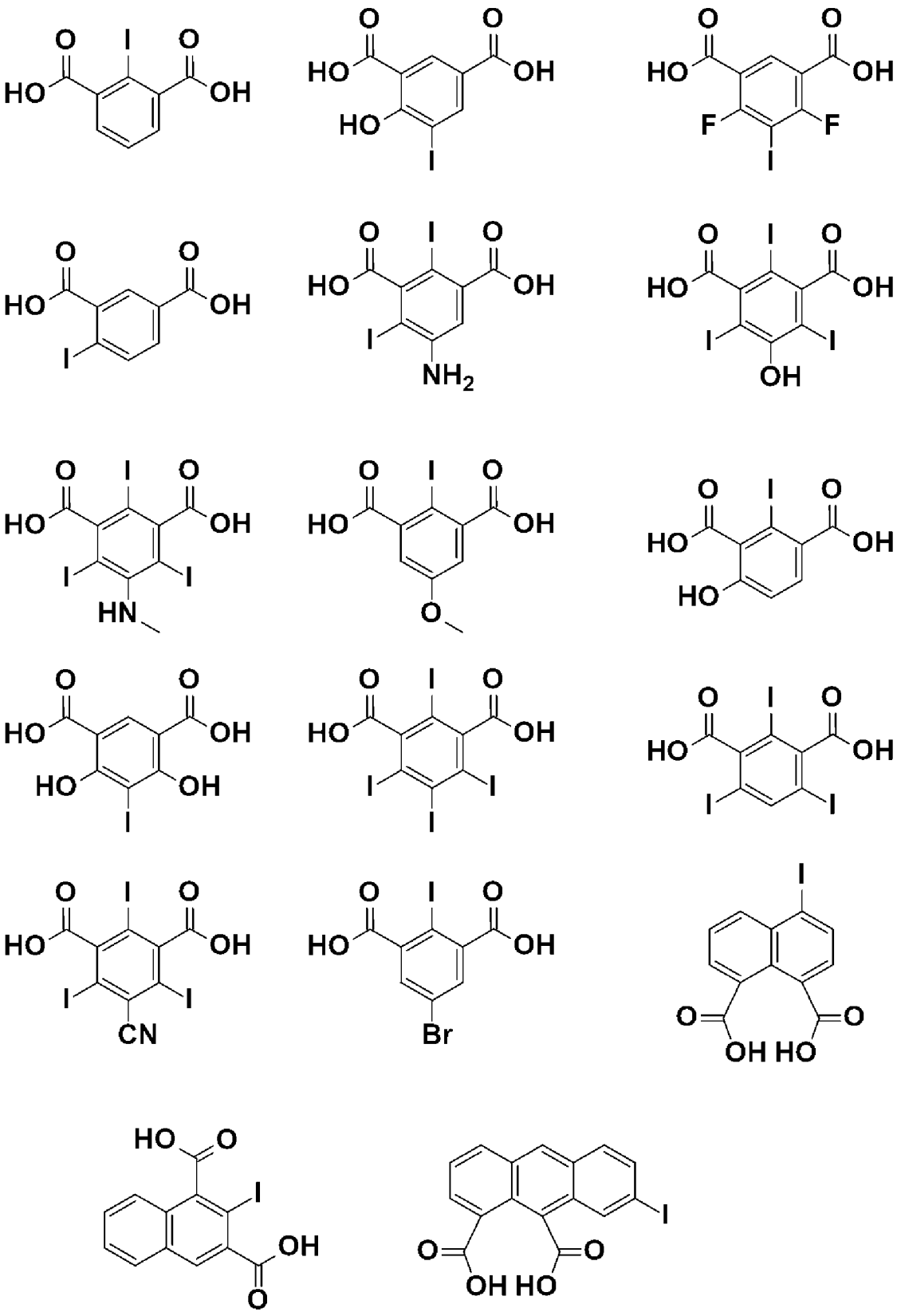
式（２－２Ａ）中、Ｒ[1]は、式（２－２）中のＲ[1]と同義である。

式（２－３Ａ）中、Ｒ[2]は、式（２－２）中のＲ[1]と同義である。）

なお、式（２－２Ａ）及び式（２－３Ａ）中の「Ｉ」は、ヨウ素原子を表す。

[0039] 式（２－１Ａ）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。

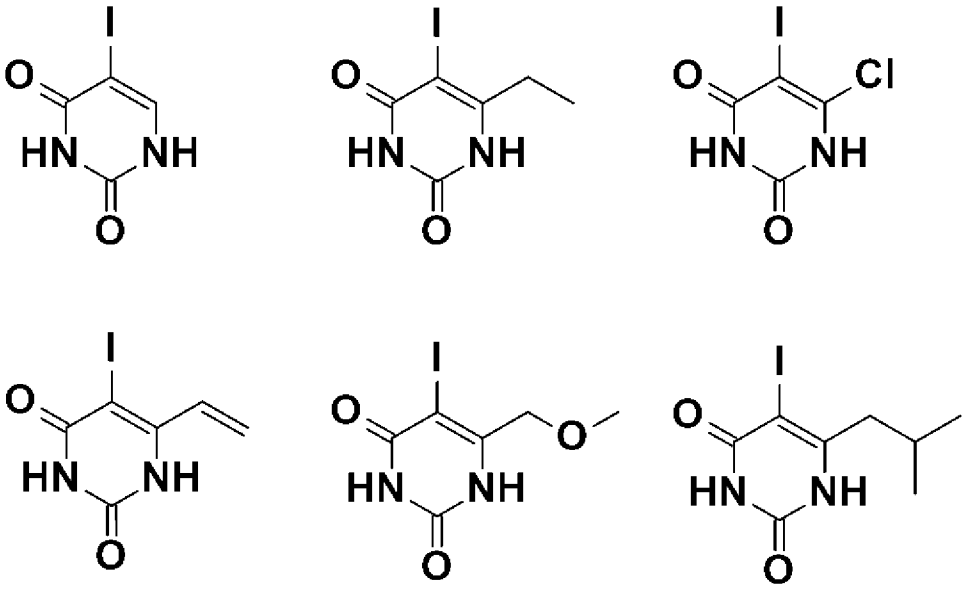
[化37]



[0040] 式（２－２Ａ）で表される化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げ

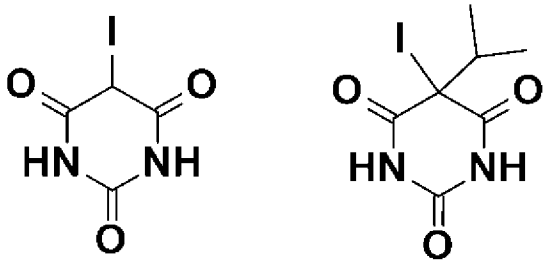
られる。

[化38]



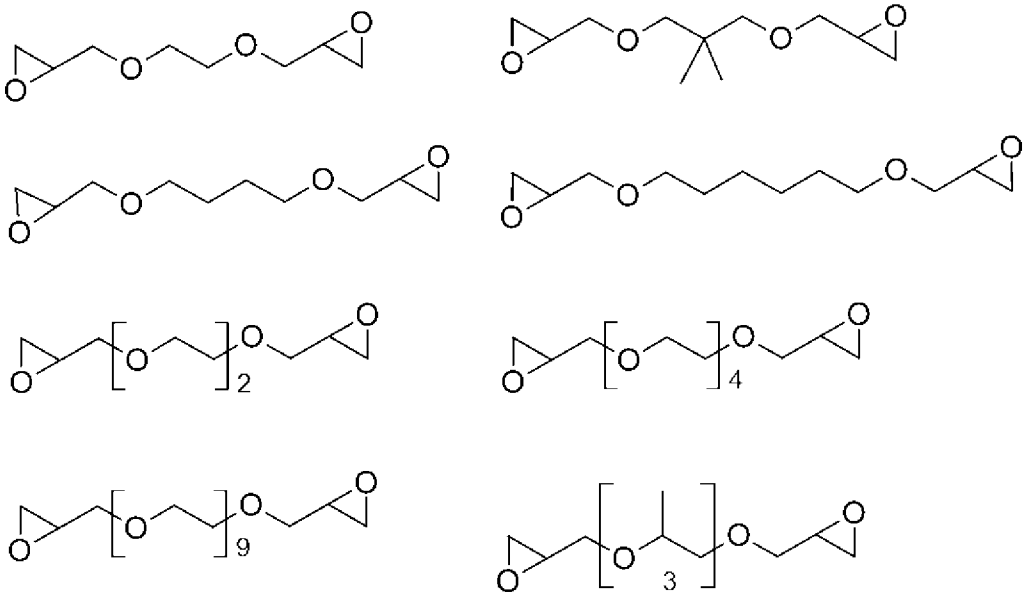
[0041] 式（２－３Ａ）で表される化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[化39]

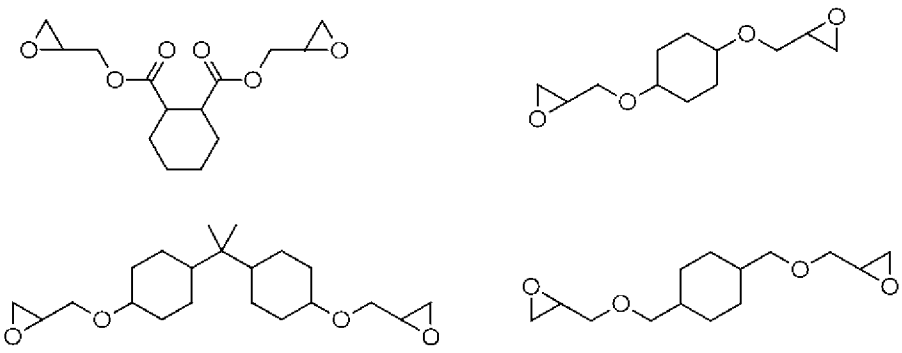


[0042] 式（１Ｂ）で表される化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

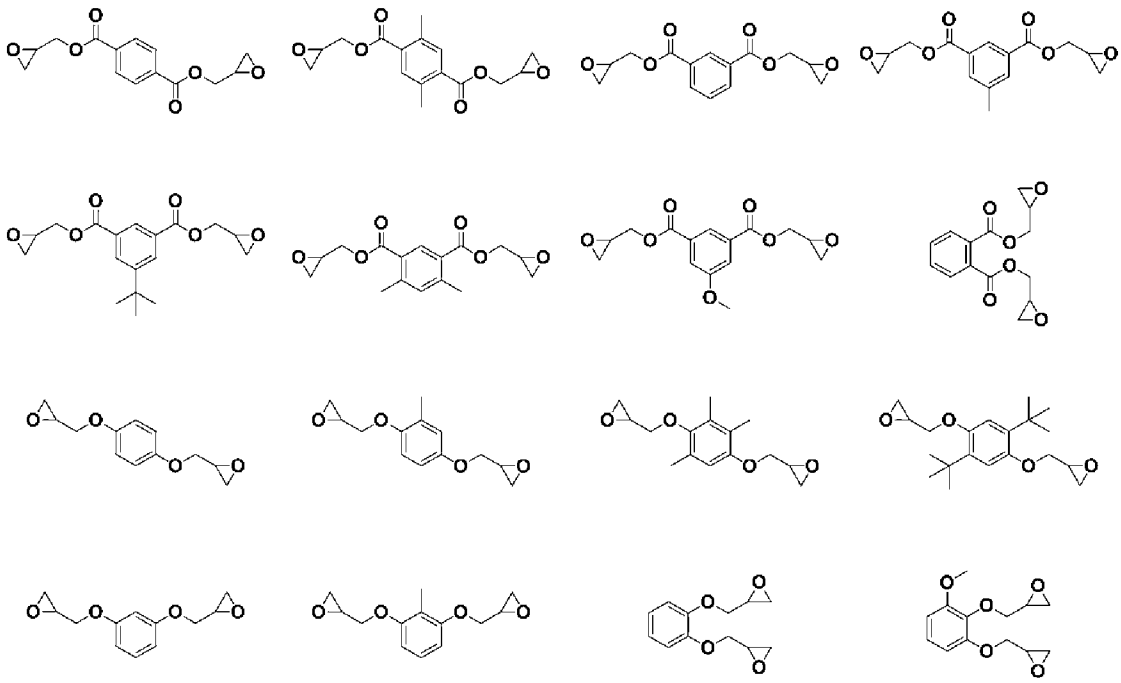
[化40]



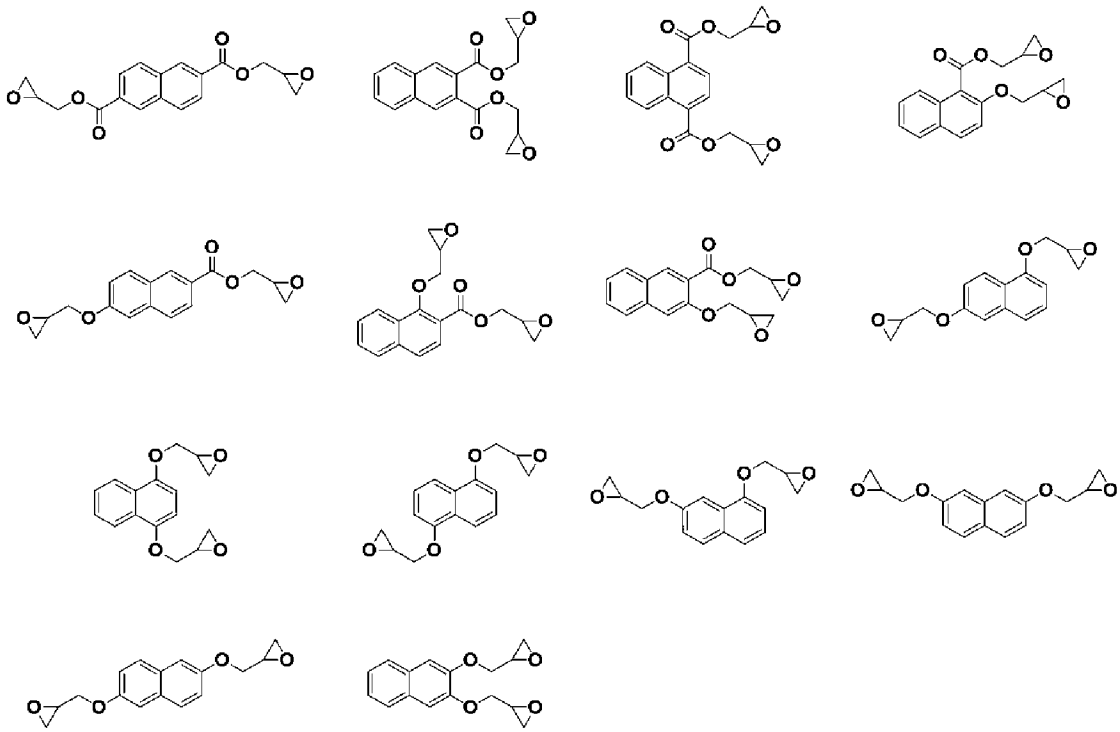
[化41]



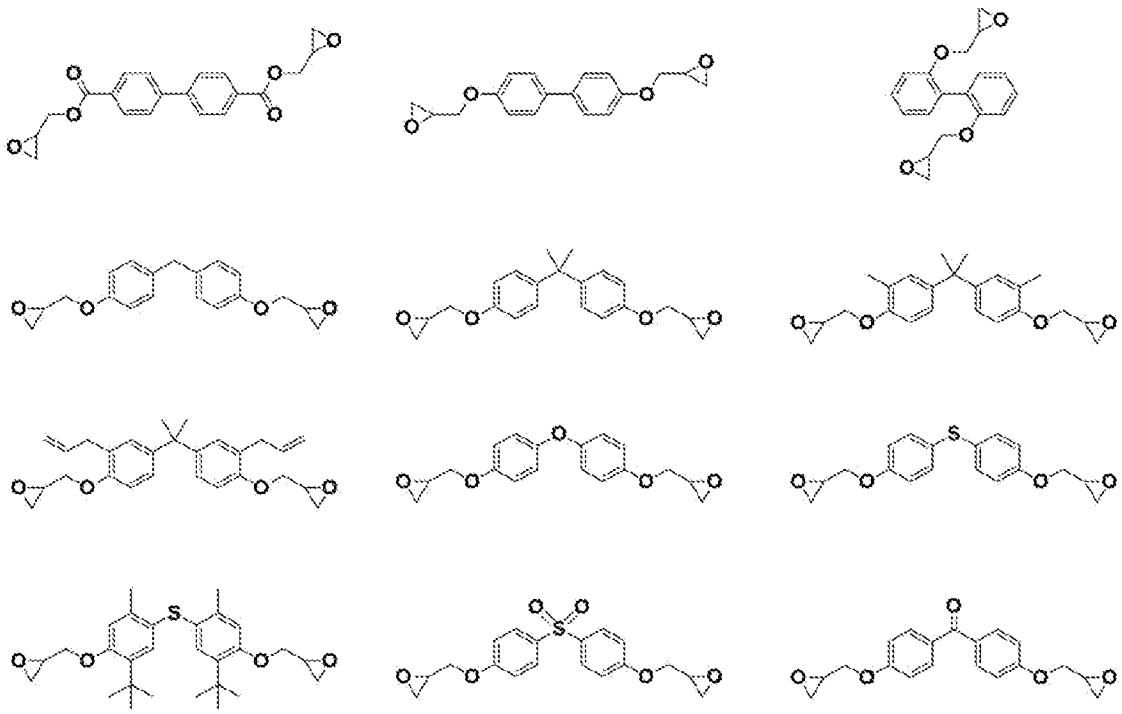
[化42]



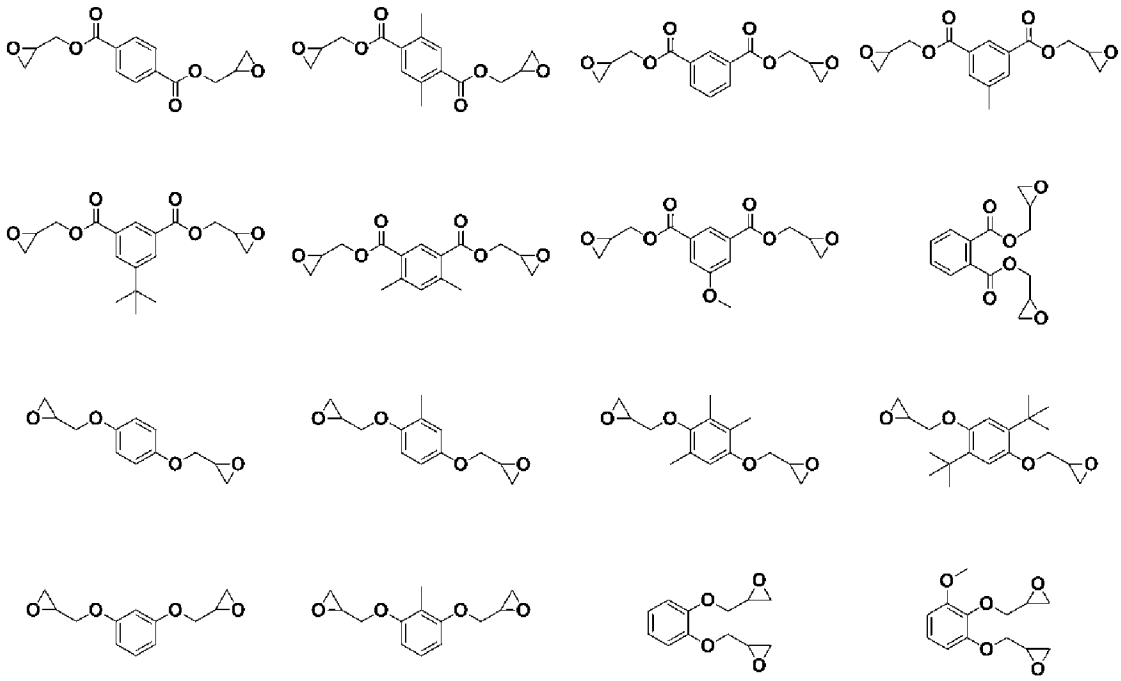
[化43]



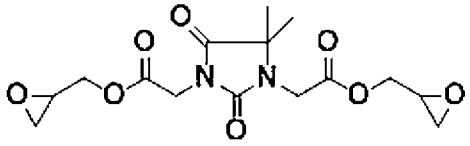
[化44]



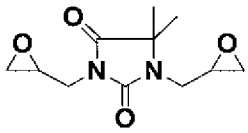
[化45]

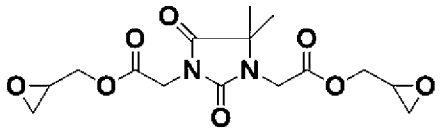


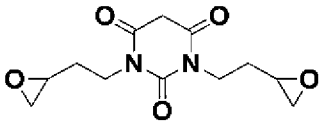
[化46]

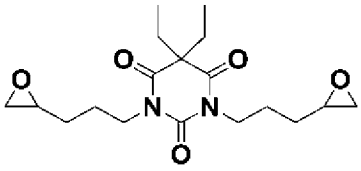


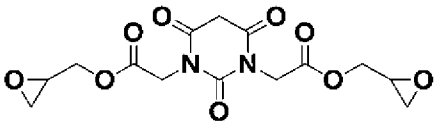
[化47]

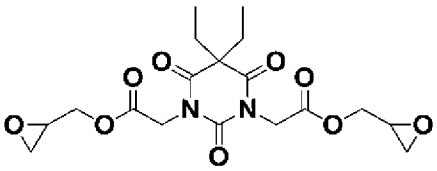




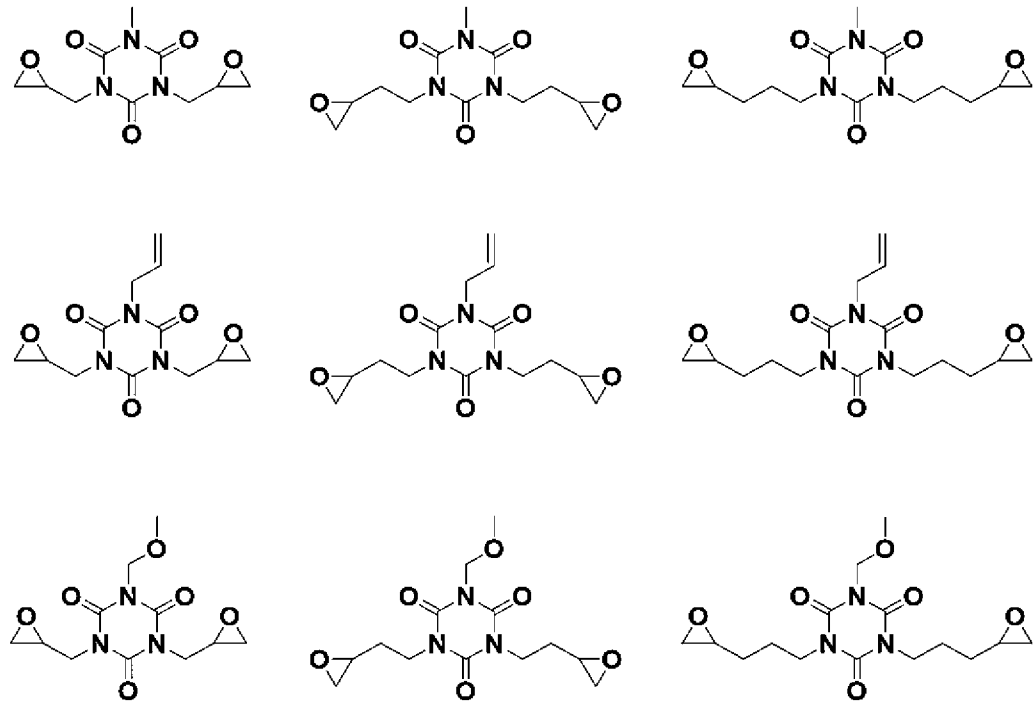




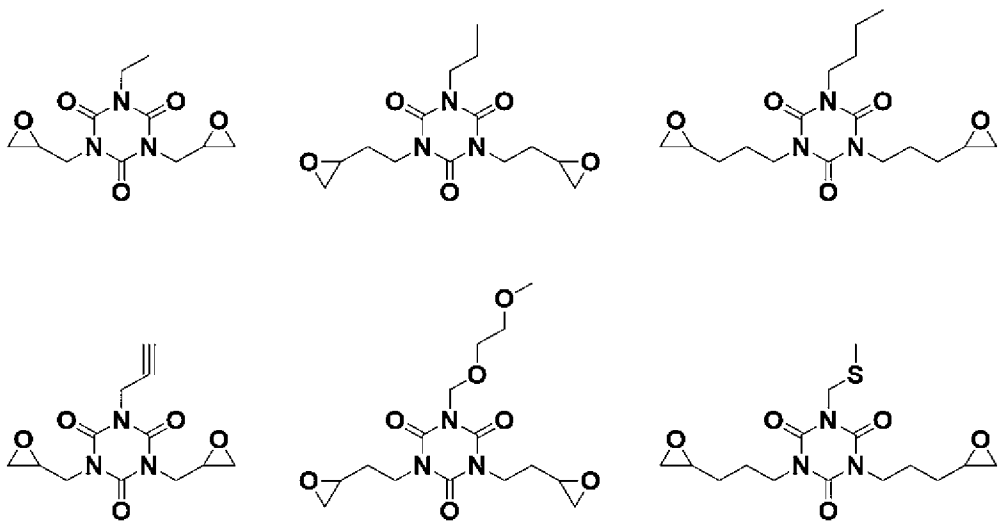




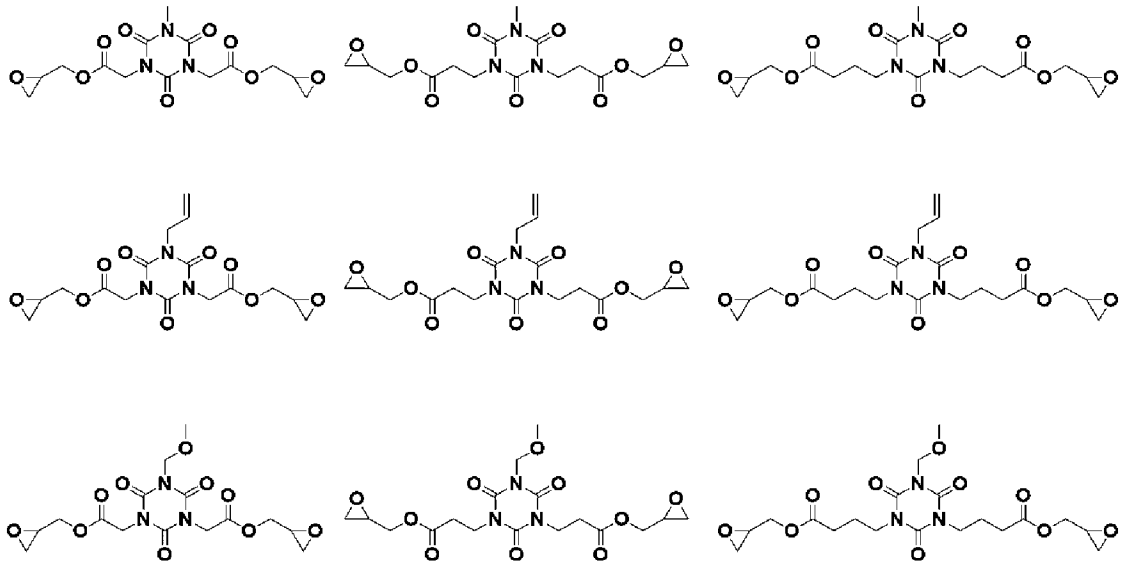
[化48]



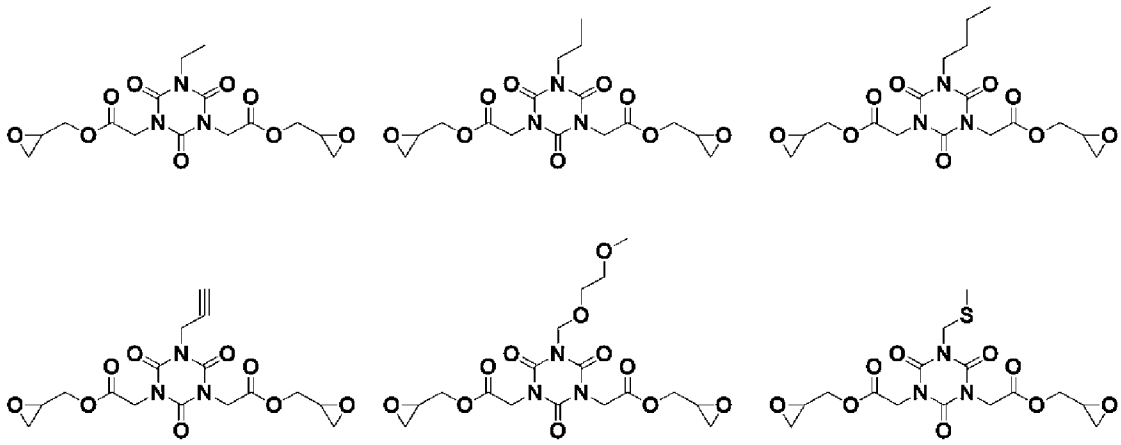
[化49]



[化50]

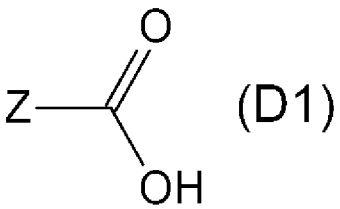


[化51]



[0043] カルボキシ基を１つ有するモノカルボキシ化合物としては、例えば、下記式（Ｄ１）で表される化合物が挙げられる。

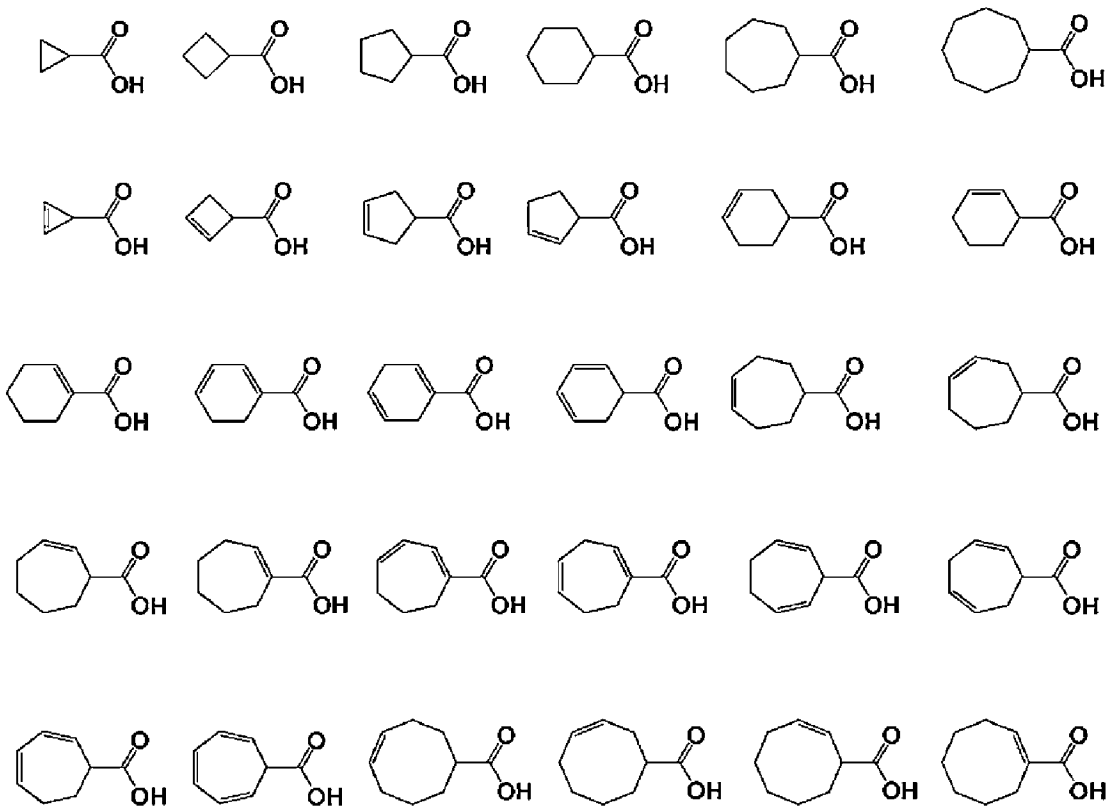
[化52]



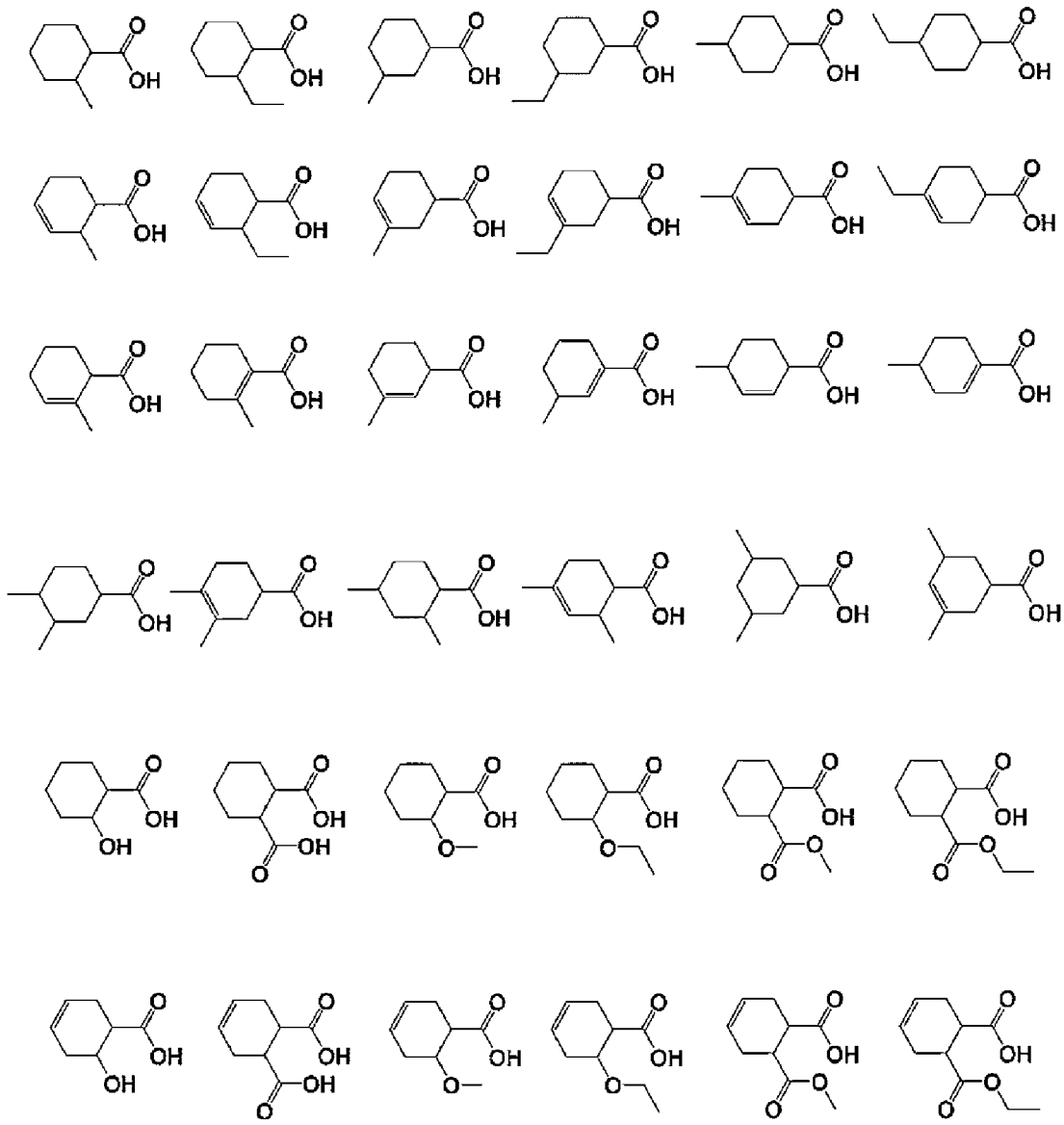
（式（Ｄ１）中、Ｚは、式（Ｚ）中のＺと同義である。）

[0044] 下記式（Ｄ１）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。

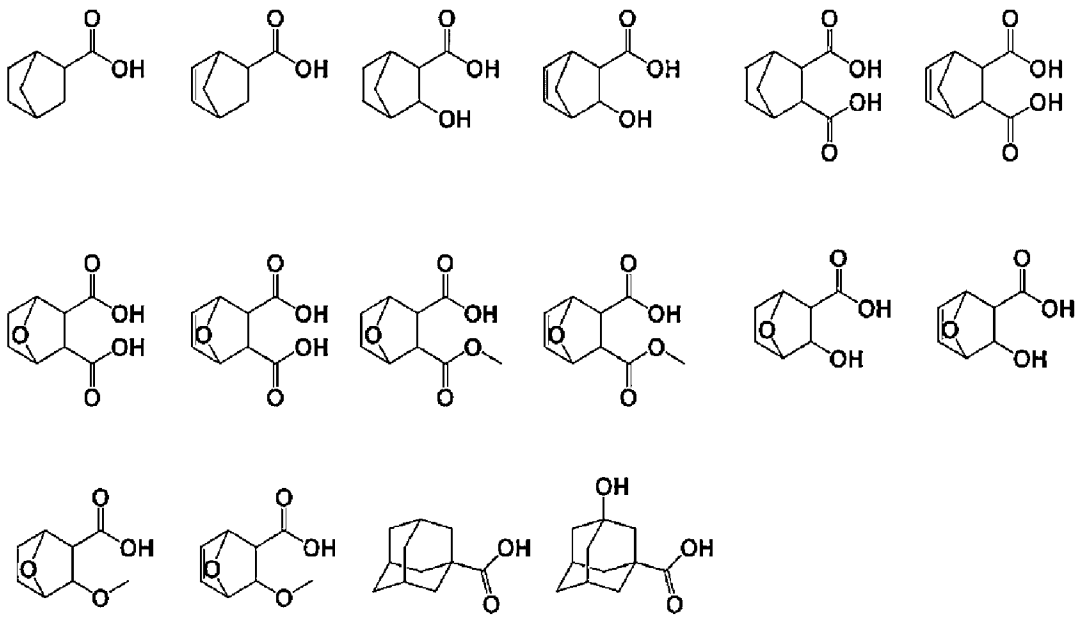
[化53]



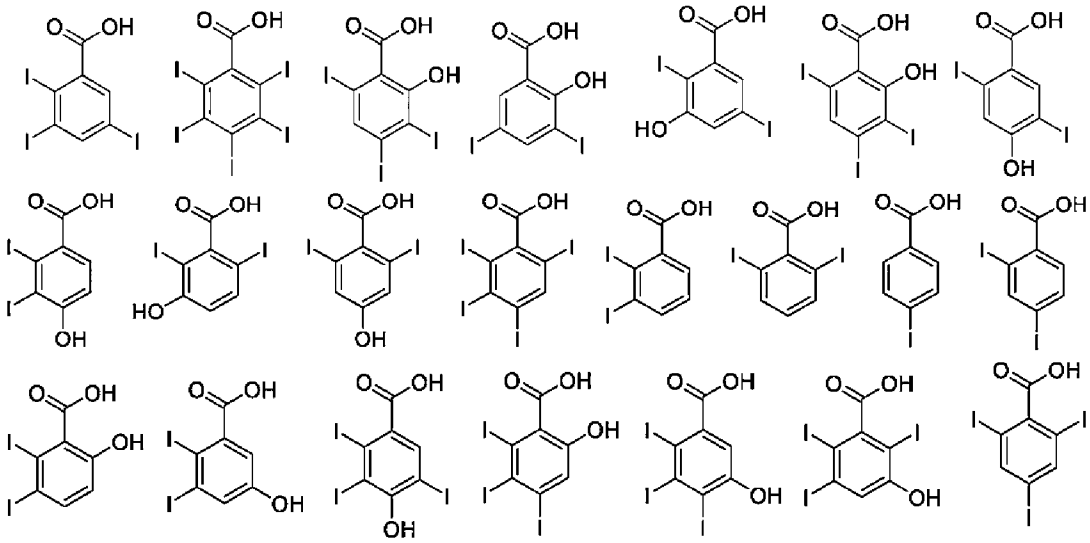
[化54]



[化55]



[化56]



[0045] 反応（ｉ）～（ｉｉ）は、例えば、触媒存在下で行ってもよい。触媒とは、例えば、テトラブチルホスホニウムブロミド、エチルトリフェニルホスホニウムブロミドのような第４級ホスホニウム塩、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリドのような第４級アンモニウム塩である。触媒の使用量としては、反応に使用する反応原料の全質量に対して０．１～１０質量％の範囲から適量を選択して用いることができる。反応させる温度及び時間は、例えば

、８０～１６０℃、２～５０時間の範囲から、最適な条件を選択することができる。

[0046] 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、４０質量％～９９質量％が好ましく、４５質量％～９５質量％がより好ましく、５０質量％～９０質量％が特に好ましい。

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

[0047] ＜溶剤（Ｂ）＞

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

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

[0048] 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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] これらの溶剤（Ｂ）の中で、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、アルキレングリコールモノアルキルエーテルのモノカルボン酸エステルが好ましい。

[0052] これらの溶剤（Ｂ）は、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0053] 溶剤（Ｂ）における有機溶剤の質量割合としては、特に制限されないが、５０質量％～１００質量％が好ましい。

[0054] レジスト下層膜形成用組成物における溶剤（Ｂ）の含有量としては、特に制限されないが、５０質量％～９９．９９質量％が好ましく、７５質量％～９９．９５質量％がより好ましく、９０質量％～９９．９質量％が特に好ましい。

[0055] ＜架橋剤（Ｃ）＞

架橋剤（Ｃ）としては、特に制限されない。

架橋剤（Ｃ）は、ポリマー（Ａ）とは異なる構造である。

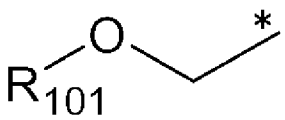
[0056] 架橋剤（Ｃ）としては、アミノプラスト架橋剤、フェノプラスト架橋剤が好ましい。

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

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

[0057] 架橋剤（Ｃ）としては、例えば、下記構造を２以上有する化合物が挙げられる。

[化57]

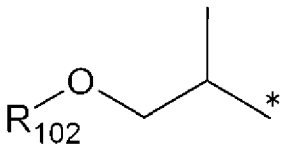


（構造中、R_{101}は、水素原子、炭素原子数１～４のアルキル基、又は炭素原子数２～６のアルコキシアルキル基を表す。＊は、結合手を表す。）

結合手は、例えば、窒素原子、芳香族炭化水素環を構成する炭素原子などに結合している。

[0058] 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58]



（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。）

[0059] 架橋剤（Ｃ）としては、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物、フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物が好ましい。これらは、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

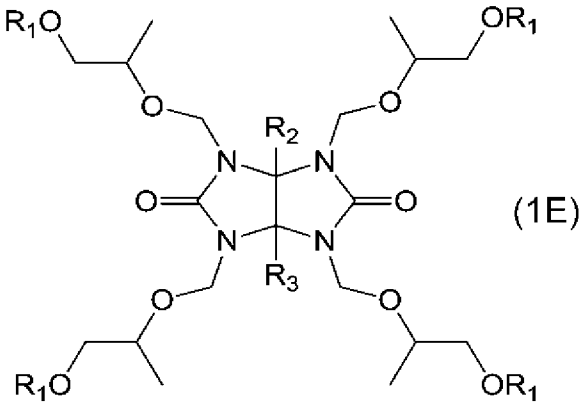
[0060] メラミン化合物としては、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの１乃至６個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の１乃至６個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 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59]

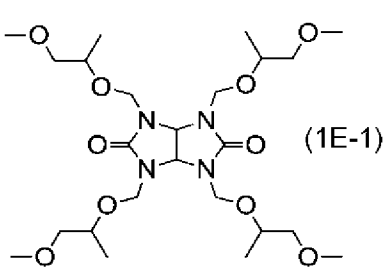


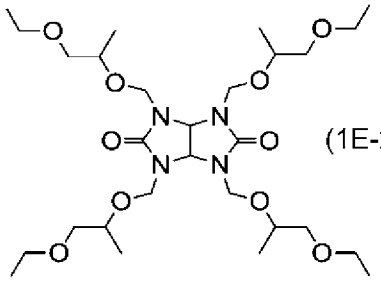
(1E)

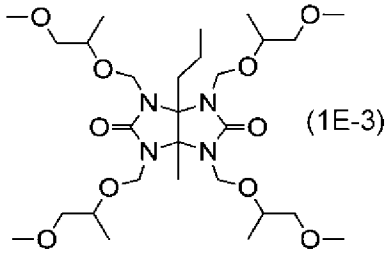
（式（１Ｅ）中、４つのR_1はそれぞれ独立にメチル基又はエチル基を表し、R_2及びR_3はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数１～４のアルキル基、又はフェニル基を表す。）

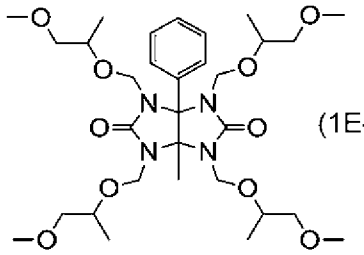
[0064] 前記式（１Ｅ）で表されるグリコールウリル誘導体として、例えば、下記式（１Ｅ－１）～式（１Ｅ－６）で表される化合物が挙げられる。

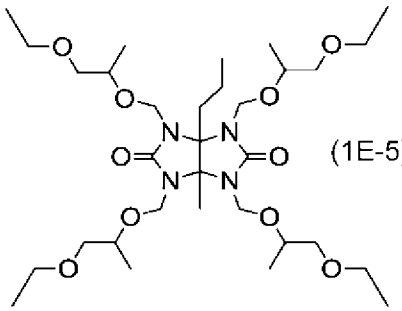
[化60]

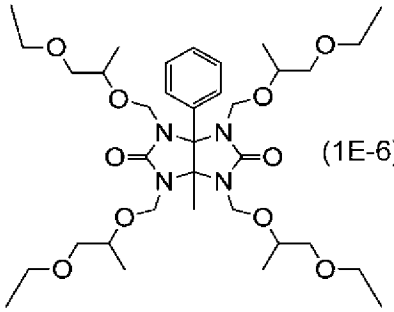

(1E-1)


(1E-2)


(1E-3)

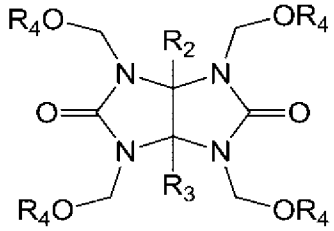

(1E-4)


(1E-5)


(1E-6)

[0065] 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。

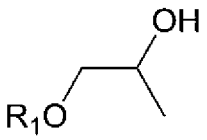
[0066] [化61]


(2E)

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

[0067]

[化62]

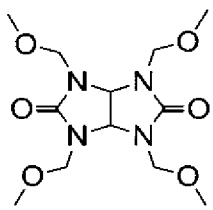


(3d)

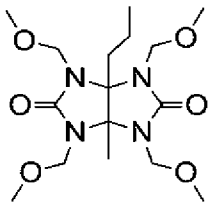
（式（３ｄ）中、Ｒ$_1$はメチル基又はエチル基を表す。）

[0068] 前記式（２Ｅ）で表されるグリコールウリル誘導体として、例えば、下記式（２Ｅ－１）～式（２Ｅ－４）で表される化合物が挙げられる。さらに前記式（３ｄ）で表される化合物として、例えば下記式（３ｄ－１）及び式（３ｄ－２）で表される化合物が挙げられる。

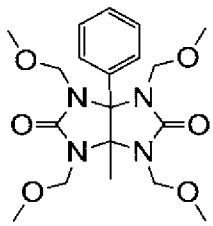
[化63]



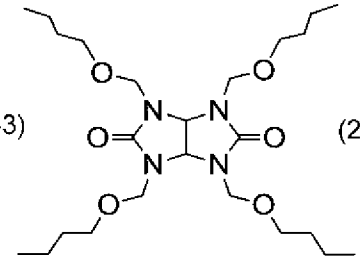
(2E-1)



(2E-2)

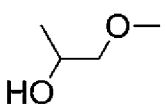


(2E-3)

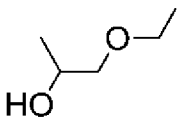


(2E-4)

[化64]



(3d-1)



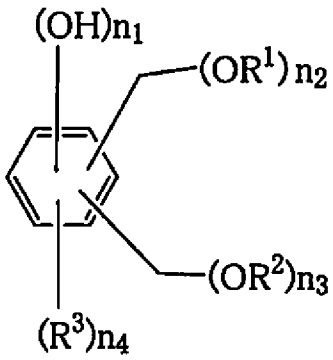
(3d-2)

[0069] 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。

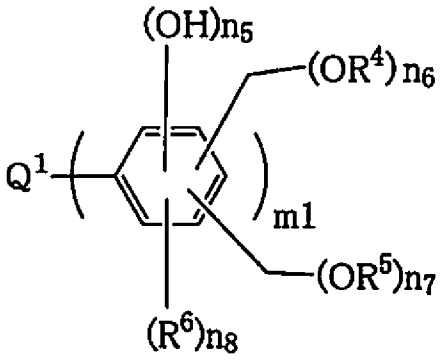
[0070] フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物としては、例えば、下記式（Ｇ

－１）又は式（Ｇ－２）で表される化合物が挙げられる。

[化65]



（Ｇ－１）



（Ｇ－２）

（式（Ｇ－１）及び式（Ｇ－２）中、Ｑ^{1}は単結合又はｍ１価の有機基を示す。

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≦ｎ$_{1}$≦３の整数、ｎ$_{2}$は２≦ｎ$_{2}$≦５の整数、ｎ$_{3}$は０≦ｎ$_{3}$≦３の整数、ｎ$_{4}$は０≦ｎ$_{4}$≦３の整数、３≦（ｎ$_{1}$＋ｎ$_{2}$＋ｎ$_{3}$＋ｎ$_{4}$）≦６の整数を示す。

ｎ$_{5}$は１≦ｎ$_{5}$≦３の整数、ｎ$_{6}$は１≦ｎ$_{6}$≦４の整数、ｎ$_{7}$は０≦ｎ$_{7}$≦３の整数、ｎ$_{8}$は０≦ｎ$_{8}$≦３の整数、２≦（ｎ$_{5}$＋ｎ$_{6}$＋ｎ$_{7}$＋ｎ$_{8}$）≦５の整数を示す。

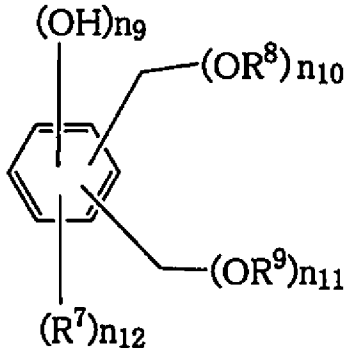
ｍ１は２乃至１０の整数を示す。）

[0071] 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。

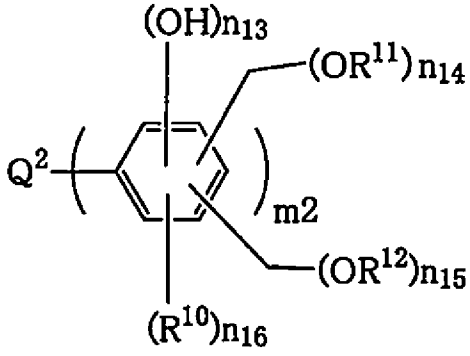
式（Ｇ－１）又は式（Ｇ－２）で示される化合物は、下記式（Ｇ－３）又は式（Ｇ－４）で示される化合物と、ヒドロキシル基含有エーテル化合物又

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66]



（G－3）



（G－4）

（式（Ｇ－３）及び式（Ｇ－４）中、Ｑ^{2}は単結合又はｍ２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$1 \leqq n_9 \leqq 3$の整数、n_{10}は$2 \leqq n_{10} \leqq 5$の整数、n_{11}は$0 \leqq n_{11} \leqq 3$の整数、n_{12}は$0 \leqq n_{12} \leqq 3$の整数、$3 \leqq (n_9+n_{10}+n_{11}+n_{12}) \leqq 6$の整数を示す。

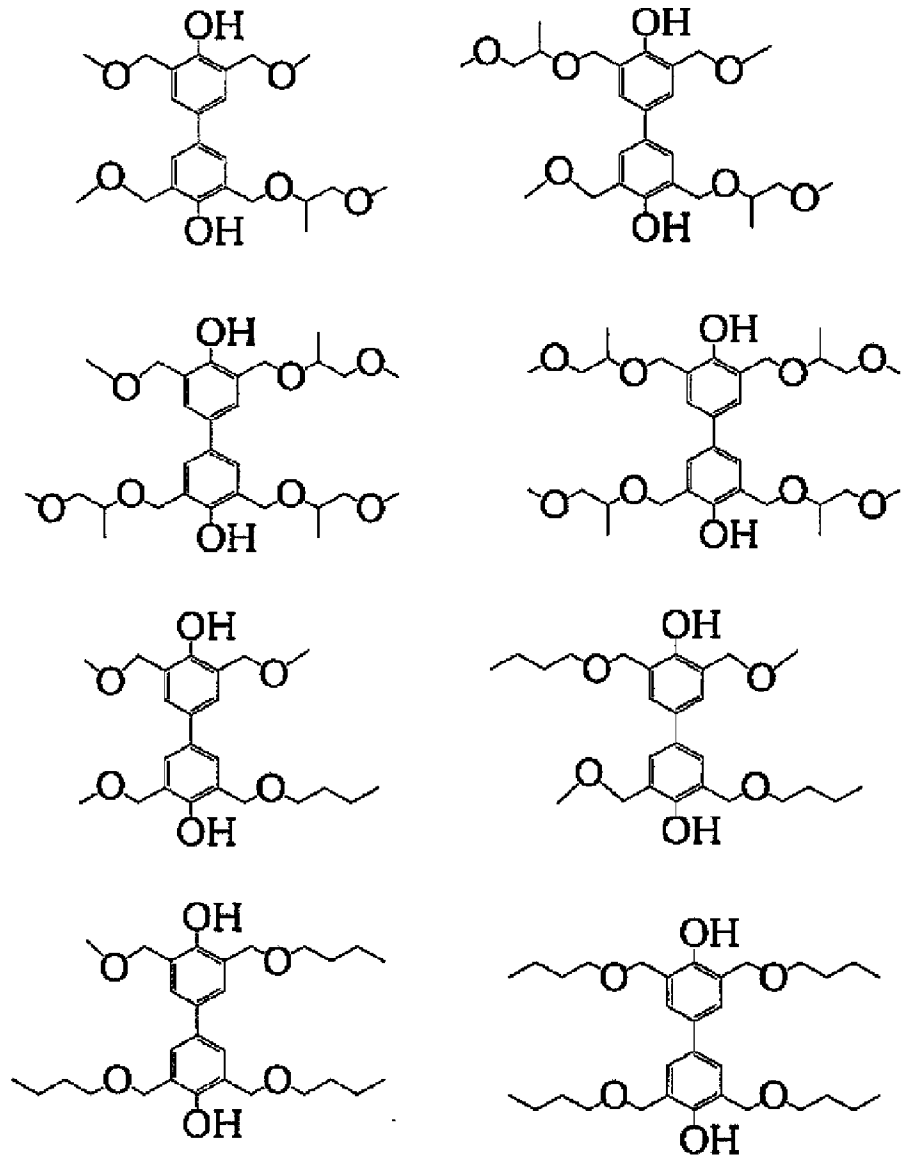
n_{13}は$1 \leqq n_{13} \leqq 3$の整数、n_{14}は$1 \leqq n_{14} \leqq 4$の整数、n_{15}は$0 \leqq n_{15} \leqq 3$の整数、n_{16}は$0 \leqq n_{16} \leqq 3$の整数、$2 \leqq (n_{13}+n_{14}+n_{15}+n_{16}) \leqq 5$の整数を示す。

ｍ２は２乃至１０の整数を示す。）

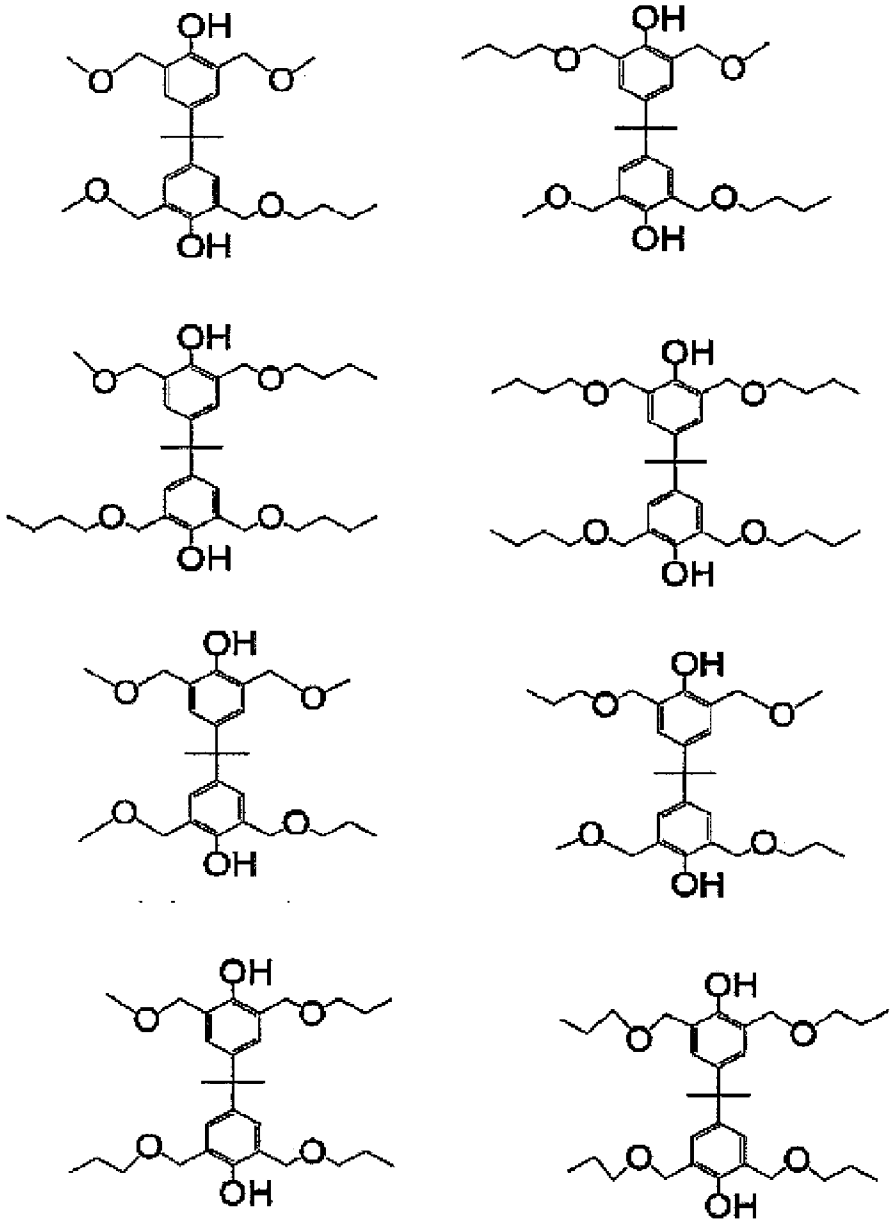
Ｑ^{2}におけるｍ２価の有機基としては、例えば、炭素原子数１～４のｍ２価の有機基が挙げられる。

[0072] 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。

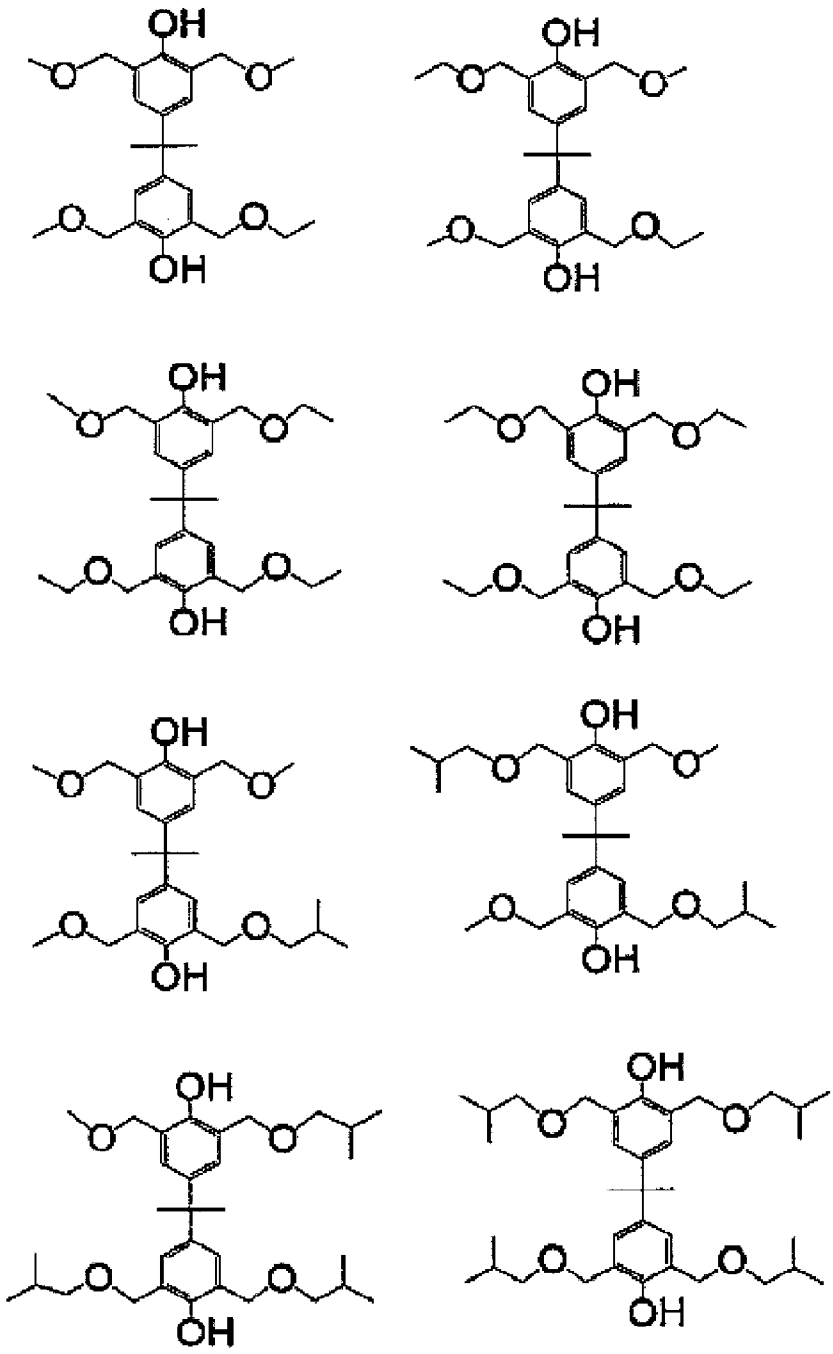
[化67]



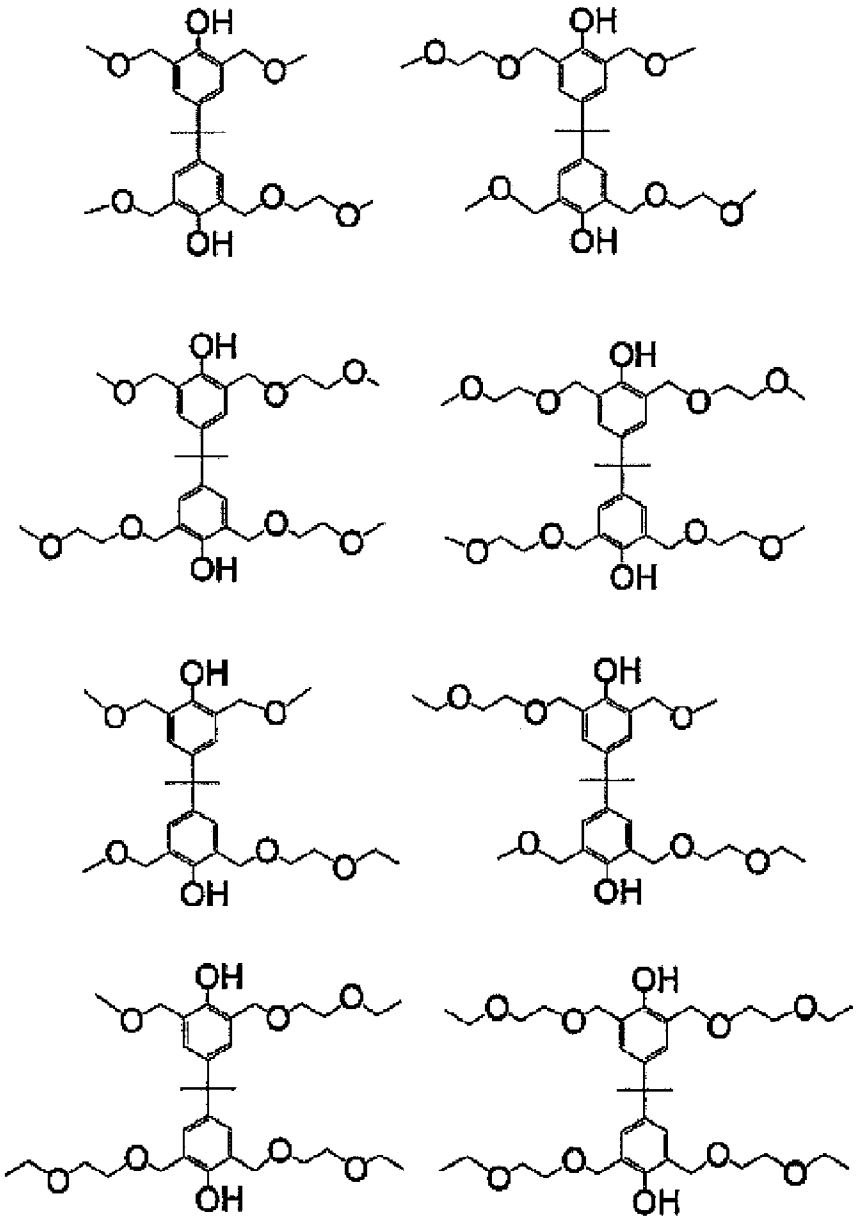
[化68]



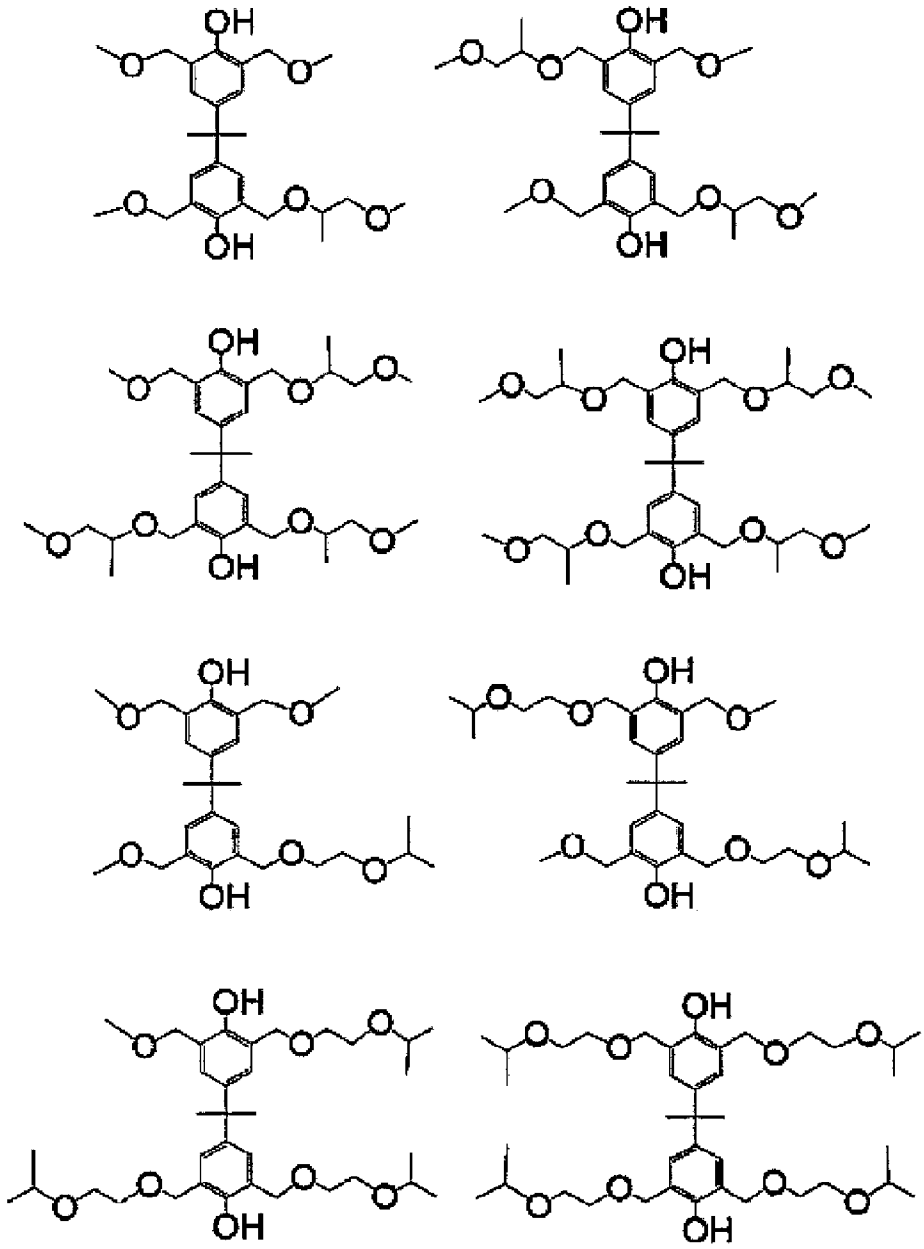
[化69]



[化70]

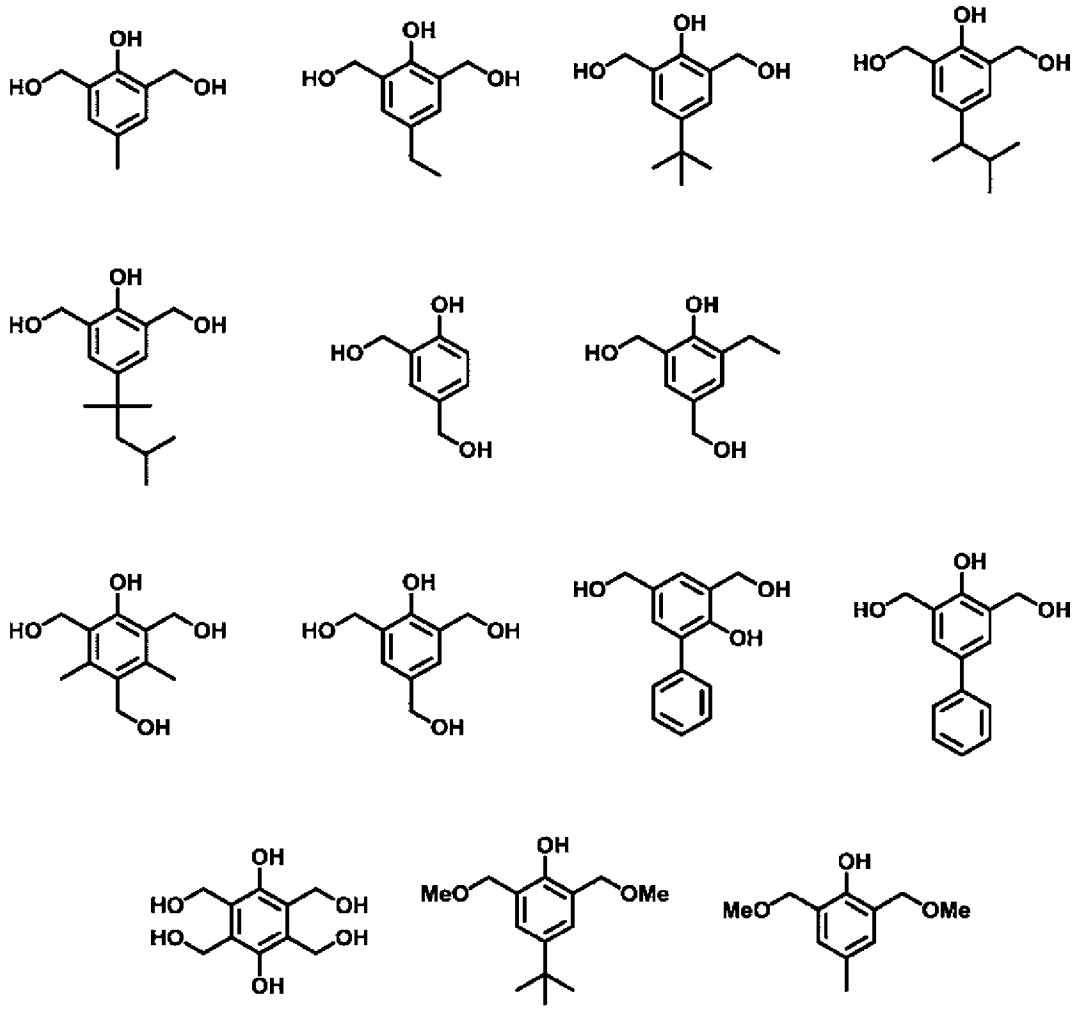


[化71]

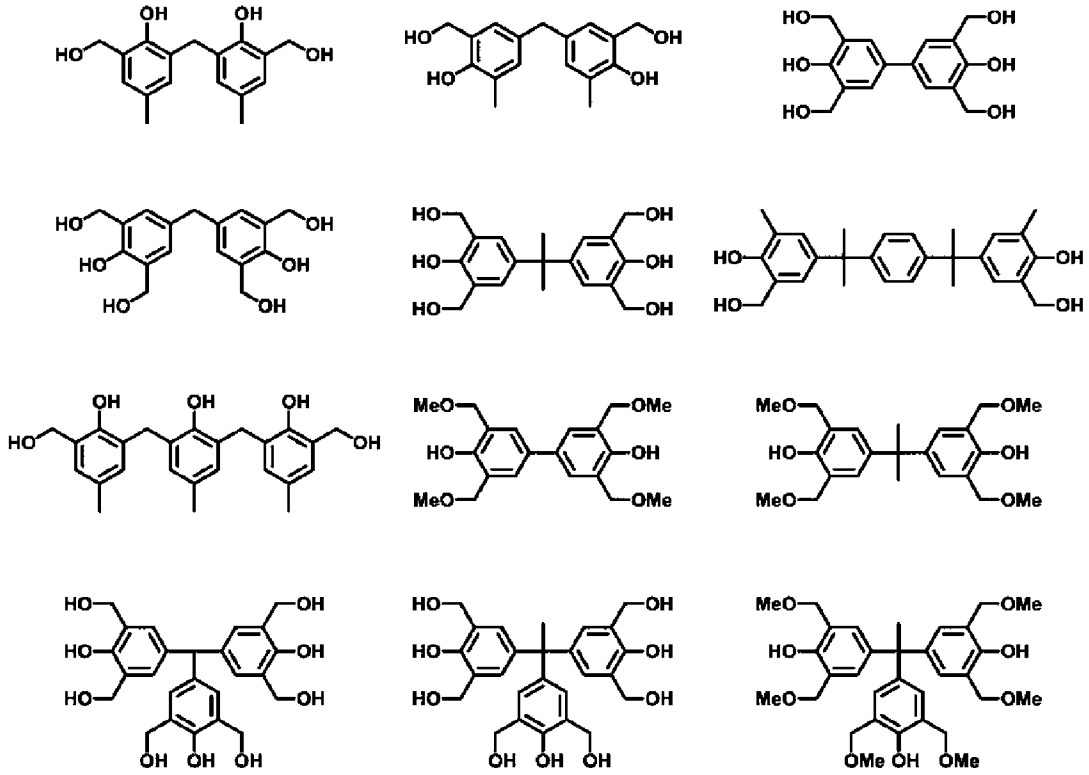


[0073] 式（Ｇ－３）又は式（Ｇ－４）で表される化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[化72]



[化73]



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ＴＭＯＭ－ＢＰが挙げられる。

[0074] 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。

[0075] 架橋剤（Ｃ）の分子量としては、特に制限されないが、５００以下が好ましい。

[0076] レジスト下層膜形成用組成物における架橋剤（Ｃ）の含有量としては、特に制限されないが、ポリマー（Ａ）に対して、例えば１質量％～７０質量％

であり、好ましくは、５質量％～６０質量％である。

[0077] ＜硬化触媒（Ｄ）＞

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

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

[0078] 光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、及びジスルホニルジアゾメタン化合物等が挙げられる。

[0079] 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。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 硬化触媒（Ｄ）は一種のみを使用することができ、または二種以上を組み合わせて使用することができる。

[0083] 硬化触媒（Ｄ）が使用される場合、当該硬化触媒（Ｄ）の含有割合は、架橋剤（Ｃ）に対し、例えば０．１質量％～５０質量％であり、好ましくは、１質量％～３０質量％である。

[0084] ＜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エ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。

[0085] 界面活性剤としては、例えば、直鎖又は分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸（例えばドデシルベンゼンスルホン酸等）、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。

[0086] 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。

[0087] （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。

[0088] 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。

[0089] 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、スピンコーティング法（スピンオングラス：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。

[0090] 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。

[0091] レジスト下層膜の膜厚としては、例えば０．００１μｍ（１ｎｍ）～１０μｍ、０．００２μｍ（２ｎｍ）～１μｍ、０．００５μｍ（５ｎｍ）～０．５μｍ（５００ｎｍ）、０．００１μｍ（１ｎｍ）～０．０５μｍ（５０ｎｍ）、０．００２μｍ（２ｎｍ）～０．０５μｍ（５０ｎｍ）、０．００３μｍ（３ｎｍ）～０．０５μｍ（５０ｎｍ）、０．００４μｍ（４ｎｍ）～０．０５μｍ（５０ｎｍ）、０．００５μｍ（５ｎｍ）～０．０５μｍ（５０ｎｍ）、０．００３μｍ（３ｎｍ）～０．０３μｍ（３０ｎｍ）、０．００３μｍ（３ｎｍ）～０．０２μｍ（２０ｎｍ）、０．００５μｍ（５ｎｍ）～０．０２μｍ（２０ｎｍ）、０．００５μｍ（５ｎｍ）～０．０２μｍ（２０ｎｍ）、０．００３μｍ（３ｎｍ）～０．０１μｍ（１０ｎｍ）、０．００５μｍ（５ｎｍ）～０．０１μｍ（１０ｎｍ）、０．００３μｍ（

３ｎｍ）～０．００６μｍ（６ｎｍ）、又は０．００５μｍ（５ｎｍ）である。膜厚の下限としては、例えば０．５ｎｍ、１ｎｍ、２ｎｍ、３ｎｍ、４ｎｍ、５ｎｍである。上限としては、例えば２０ｎｍ、１９ｎｍ、１８ｎｍ、１７ｎｍ、１６ｎｍ、１５ｎｍ、１４ｎｍ、１３ｎｍ、１２ｎｍ、１１ｎｍ、１０ｎｍ、９ｎｍ、８ｎｍ、７ｎｍ、６ｎｍ、５ｎｍ、４ｎｍ、３ｎｍ、２ｎｍである。

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

・測定装置名：エリプソ式膜厚測定装置ＲＥ－３１００ （（株）ＳＣＲＥＥＮ）

・ＳＷＥ（単波長エリプソメータ）モード

・８点の算術平均（例えば、ウエハＸ方向に１ｃｍ間隔で８点測定）

[0093] （積層体）

本発明の積層体は、半導体基板と、本発明のレジスト下層膜とを備える。

半導体基板としては、例えば、前述の半導体基板が挙げられる。

レジスト下層膜は、例えば、半導体基板の上に配される。

[0094] （半導体素子の製造方法、パターン形成方法）

本発明の半導体素子の製造方法は、少なくとも以下の工程を含む。

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

・レジスト下層膜の上に、レジスト膜を形成する工程

[0095] 本発明のパターン形成方法は、少なくとも以下の工程を含む。

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

・レジスト下層膜の上に、レジスト膜を形成する工程

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

・レジストパターンをマスクに用い、レジスト下層膜をエッチングする工

程

[0096] 通常、レジスト下層膜の上にレジスト層が形成される。

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

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

なお、本明細書においてはＥＢに応答するレジストもフォトレジストと称する。

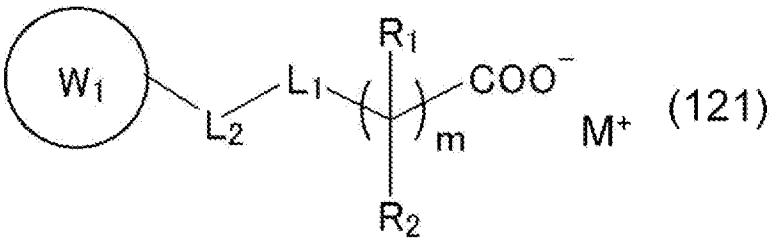
フォトレジストとしては、ノボラック樹脂と１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジスト、酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤とからなる化学増幅型フォトレジスト、及び酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物と光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジスト、メタル元素を含有するレジストなどがある。例えば、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。

[0098] 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、ＷＯ２０１７／１５６３８８、ＷＯ２０１７／０６６３１９、特開２０１８－４１０９９、ＷＯ２０１６／０６５１２０、ＷＯ２０１５／０２６４８２、特開２０１６－２９４９８、特開２０１１－２５３１８５等に記載のレジスト組成物、感放射性樹脂組成物、有機金属溶液に基づいた高解像度パターニング組成物等のいわゆるレジスト組成物、金属含有レジスト組成物が使用できるが、これらに制限されない。

[0099] レジスト組成物としては、例えば、以下の組成物が挙げられる。

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

[0101] [化74]



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、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＣＯＯ－、－SO_2－、又は、－SO_3－を表す。

L_2は、置換基を有していてもよいアルキレン基又は単結合を表す。

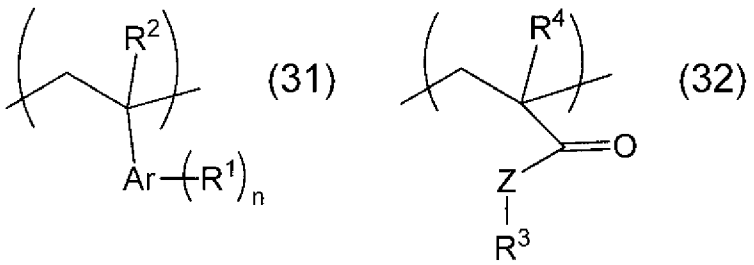
W_1は、置換基を有していてもよい環状有機基を表す。

M^+は、カチオンを表す。

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

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

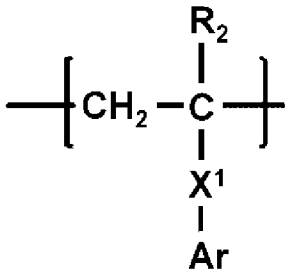
[0104] [化75]



（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。Ｒ[1]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Ｒ[1]は同一又は異なる。Ｒ[2]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、Ｒ[3]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。Ｒ[4]は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。）

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

[0106] [化76]



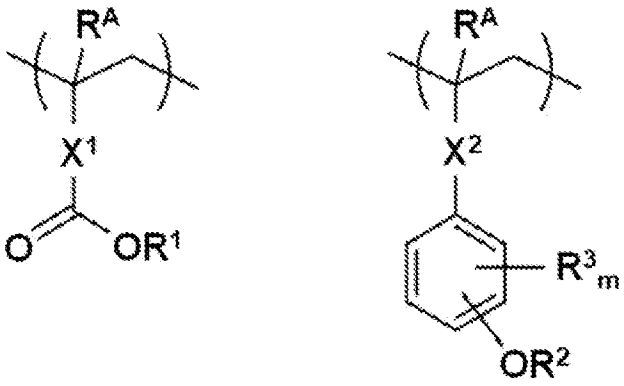
［式中、

Ｒ[2]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、Ｘ[1]は、単結合、－ＣＯ－Ｏ－＊又は－ＣＯ－ＮＲ[4]－＊を表し、＊は－Ａｒとの結合手を表し、Ｒ[4]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。］

[0107] レジスト膜としては、例えば、以下が挙げられる。

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

[0109] [化77]



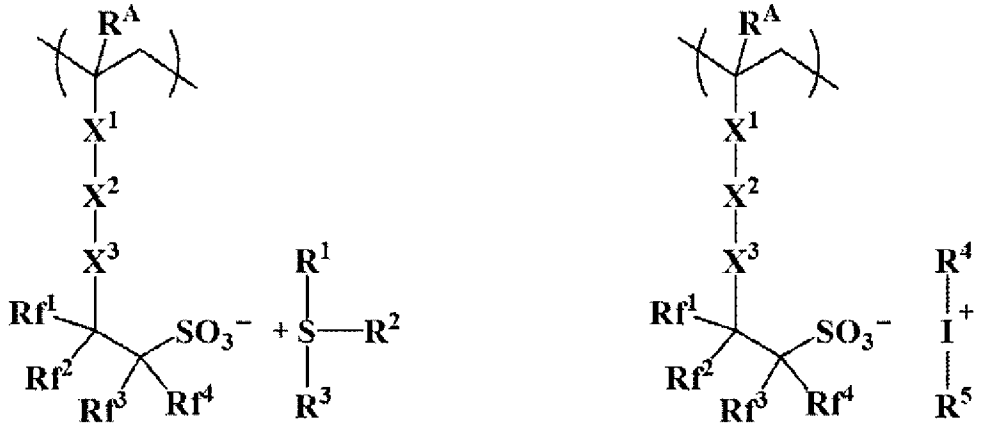
(a1) (a2)

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

[0110] レジスト材料としては、例えば、以下が挙げられる。

[0111] 下記式（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。

[0112] [化78]



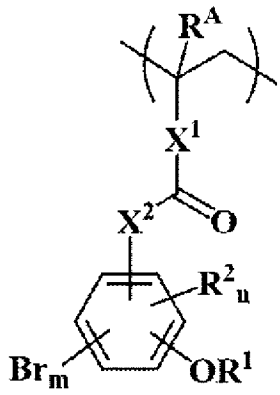
(b1) (b2)

（式（ｂ１）及び式（ｂ２）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～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～R^5は、それぞれ独立に、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素原子数１～１２のアルキル基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素原子数２～１２のアルケニル基、炭素原子数２～１２のアルキニル基、炭素原子数６～２０のアリール基、炭素原子数７～１２のアラルキル基、又は炭素原子数７～１２のアリールオキシアルキル基であり、これらの基の水素原子の一部又は全部が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、オキソ基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、スルトン基、スルホン基又はスルホニウム塩含有基で置換されていてもよく、これらの基を構成するメチレン基の一部が、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カーボネート基又はスルホン酸エステル基で置換されていてもよい。また、R^1とR^2とが結合して、これらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。）

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

[0114]

[化79]



(a)

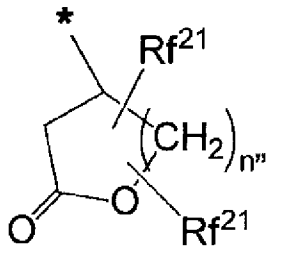
（式（ａ）中、R^Aは、水素原子又はメチル基である。R^1は、水素原子又は酸不安定基である。R^2は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素原子数１～６のアルキル基、又は臭素以外のハロゲン原子である。X^1は、単結合若しくはフェニレン基、又はエステル基若しくはラクトン環を含んでいてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素原子数１～１２のアルキレン基である。X^2は、－Ｏ－、－Ｏ－CH_2－又は－ＮＨ－である。ｍは、１～４の整数である。ｕは、０～３の整数である。ただし、ｍ＋ｕは、１～４の整数である。）

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

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

前記フッ素添加剤成分（Ｆ）は、塩基解離性基を含む構成単位（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。

[0116] [化80]

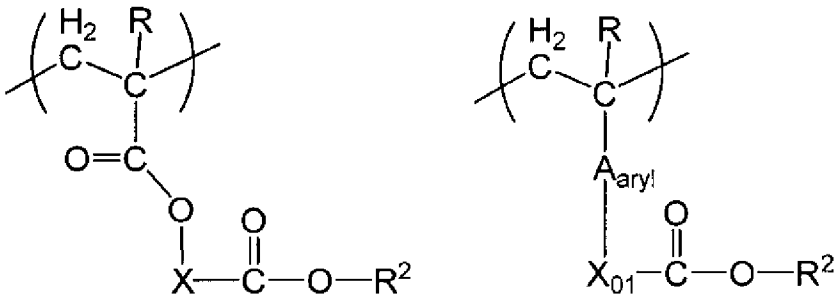


(f2-r-1)

［式（ｆ２－ｒ－１）中、Ｒｆ^{21}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基又はシアノ基である。ｎ”は、０～２の整数である。＊は結合手である。］

[0117] 前記構成単位（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。

[0118] [化81]



(f1-1) (f1-2)

［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。X_{01}は、単結合又は２価の連結基である。Ｒ^{2}は、それぞれ独立に、フッ素原子を有する有機基である。］

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

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

[0121] 無機オキソ／ヒドロキソベースの組成物。

[0122] コーティング溶液であって、有機溶媒；第一の有機金属組成物であって、式$R_zSnO_{(2-(z/2)-(x/2))}(OH)_x$（ここで、０＜ｚ≦２および０＜（ｚ＋ｘ）≦４である）、式R'_nSnX_{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、Ｓｎに対する加水分解性結合を有する配位子またはそれらの組合せである、第一の有機金属組成物；および加水分解性の金属化合物であって、式MX'_v（ここで、Ｍが、元素周期表の第２～１６族から選択される金属であり、ｖ＝２～６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。

[0123] 有機溶媒と、式$RSnO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$（式中、０＜ｘ＜３）で表される第１の有機金属化合物とを含むコーティング溶液であって、前記溶液中に約０．００２５Ｍ～約１．５Ｍのスズが含まれ、Ｒが３～３１個の炭素原子を有するアルキル基またはシクロアルキル基であり、前記アルキル基またはシクロアルキル基が第２級または第３級炭素原子においてスズに結合された、コーティング溶液。

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

[0125] 光又は電子線の照射は、例えば、所定のパターンを形成するためのマスク（レチクル）を通して行われる。例えば、ｉ線、ＫｒＦエキシマレーザー、ＡｒＦエキシマレーザー、ＥＵＶ（極端紫外線）またはＥＢ（電子線）が使用される。本発明のレジスト下層膜形成用組成物は、ＥＢ（電子線）又はＥＵＶ（極端紫外線：１３．５ｎｍ）照射用に適用されることが好ましく、ＥＵＶ（極端紫外線）露光用に適用されることがより好ましい。

電子線の照射エネルギー及び光の露光量としては、特に制限されない。

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

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

ベーク時間としては、特に制限されないが、１秒間～１０分間が好ましく

、１０秒間～５分間がより好ましく、３０秒間～３分間が特に好ましい。

[0127] 現像には、例えば、アルカリ現像液が用いられる。

現像温度としては、例えば、５℃～５０℃が挙げられる。

現像時間としては、例えば、１０秒間～３００秒間が挙げられる。

アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジー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当量添加して使用することもできる。これらの中で好ましい現像液は第四級アンモニウム塩の水溶液、さらに好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液及びコリンの水溶液である。さらに、これらの現像液に界面活性剤などを加えることもできる。アルカリ現像液に代えて、酢酸ブチル等の有機溶媒で現像を行い、フォトレジストのアルカリ溶解速度が向上していない部分を現像する方法を用いることもできる。

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

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

実施例

[0129] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0130] 下記の合成例に示す重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（Ｇｅｌ　Ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ、ＧＰＣ）法による測定結果である。測定には東ソー株式会社製ＧＰＣ装置を用い、測定条件は下記のとおりである。

・測定装置：ＨＬＣ－８０２０ＧＰＣ〔商品名〕（東ソー株式会社製）

・ＧＰＣカラム：ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ２０００ＨＸＬ；２本、　Ｇ３０００ＨＸＬ：１本、Ｇ４０００ＨＸＬ；１本〔商品名〕（全て東ソー株式会社製）

・カラム温度：４０°Ｃ

・溶媒：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）

・流量：１．０ｍｌ／分

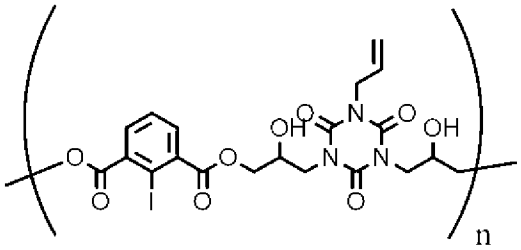
・標準試料：ポリスチレン（東ソー株式会社製）

[0131] ＜合成例１＞ポリマー１の合成

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸４．５４ｇ、２－ヨードイソフタル酸５．１９ｇ、及びテトラブチルホスホニウムブロマイド０．２７ｇ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４０．００ｇに加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、還流加熱で２４時間反応させ、ポリマー１の溶液を得た。ＧＰＣ分析を行ったところ、得られた溶液中のポリマー１は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量４７００であった。

得られたポリマー１の繰り返し単位を以下に示す。図中のｎは繰り返し単位数である（以下同様）。

[化82]

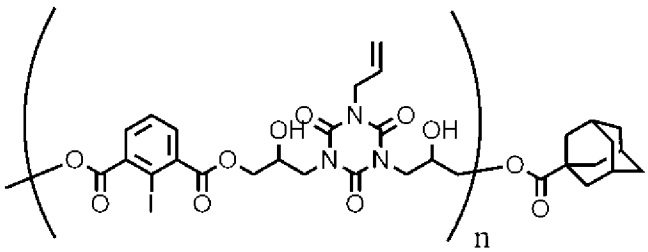


[0132] ＜合成例２＞ポリマー２の合成

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸４．６８ｇ、２－ヨードイソフタル酸４．１４ｇ、アダマンタンカルボン酸０．９０ｇ、及びテトラブチルホスホニウムブロマイド０．２８ｇ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４０．００ｇに加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、還流加熱で２４時間反応させ、ポリマー２の溶液を得た。ＧＰＣ分析を行ったところ、得られた溶液中のポリマー２は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量８０００であった。

得られたポリマー２の繰り返し単位を以下に示す。以下の構造には、末端構造も記載されている。

[化83]



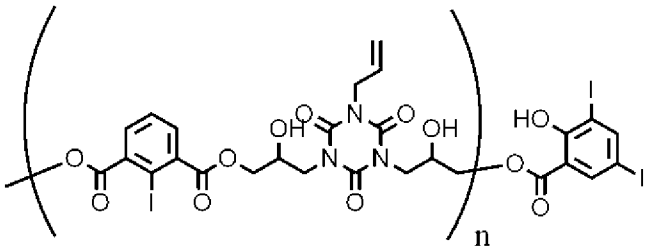
[0133] ＜合成例３＞ポリマー３の合成

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸４．２３ｇ、２－ヨードイソフタル酸３．７５ｇ、３，５－ジヨードサリチル酸１．７６ｇ、及びテトラブチルホスホニウムブロマイド０．２６ｇ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４０．００ｇに加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、還流加熱で２４時間反応させ、ポリマー３の溶液を得た。ＧＰＣ分析を行ったところ、得られた溶液中のポリマー３は標準ポリスチレン換算にて重

量平均分子量７３００であった。

得られたポリマー３の繰り返し単位を以下に示す。以下の構造には、末端構造も記載されている。

[化84]

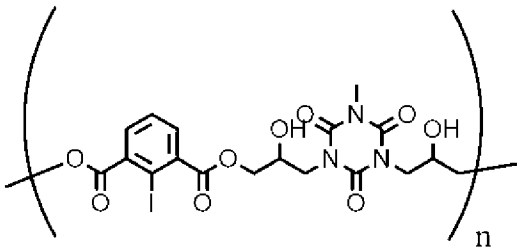


[0134] ＜合成例４＞ポリマー４の合成

モノメチルジグリシジルイソシアヌル酸３．９９ｇ、２－ヨードイソフタル酸５．７４ｇ、及びテトラブチルホスホニウムブロマイド０．２８ｇ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４０．００ｇに加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、還流加熱で２４時間反応させ、ポリマー４の溶液を得た。ＧＰＣ分析を行ったところ、得られた溶液中のポリマー４は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量３５００であった。

得られたポリマー４の繰り返し単位を以下に示す。

[化85]



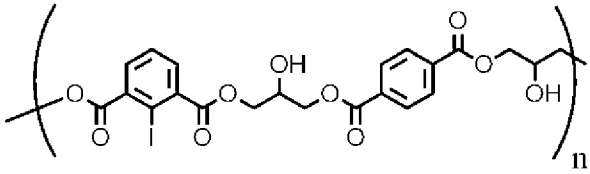
[0135] ＜合成例５＞ポリマー５の合成

テレフタル酸ジグリシジルエステル（ナガセケムテックス株式会社製、商品名：デナコール〔登録商標〕Ｅｘ７１１）４．４１ｇ、２－ヨードイソフタル酸５．３３ｇ、及びテトラブチルホスホニウムブロマイド０．２６ｇ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４０．００ｇに加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、還流加熱で２４時間反応させ、ポリ

マー５の溶液を得た。ＧＰＣ分析を行ったところ、得られた溶液中のポリマー５は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量３７００であった。

得られたポリマー５の繰り返し単位を以下に示す。

[化86]

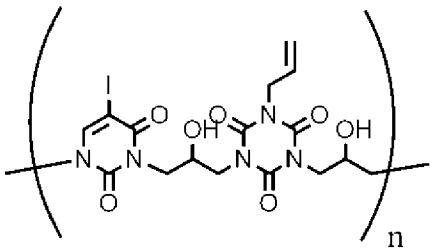


[0136] ＜合成例６＞ポリマー６の合成

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸４．８９ｇ、５－ヨードウラシル４．９６ｇ、及びテトラブチルホスホニウムブロマイド０．１５ｇを、反応容器中のシクロヘキサノン４０．００ｇに加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、１２０℃で２４時間反応させ、ポリマー６の溶液を得た。ＧＰＣ分析を行ったところ、得られた溶液中のポリマー６は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量２３００であった。

得られたポリマー６の繰り返し単位を以下に示す。

[化87]

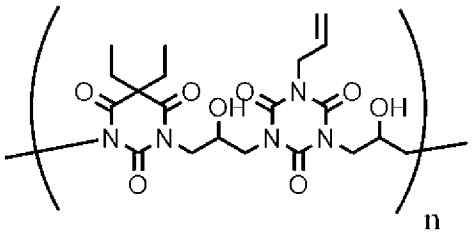


[0137] ＜比較合成例１＞比較ポリマー１の合成

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸８．００ｇ、バルビタール５．４５、及びテトラブチルホスホニウムブロマイド０．４８ｇ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５６．００ｇに加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、還流加熱で２４時間反応させ、比較ポリマー１の溶液を得た。ＧＰＣ分析を行ったところ、得られた溶液中の比較ポリマー１は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量６８００であった。

得られた比較ポリマー１の繰り返し単位を以下に示す。

[化88]

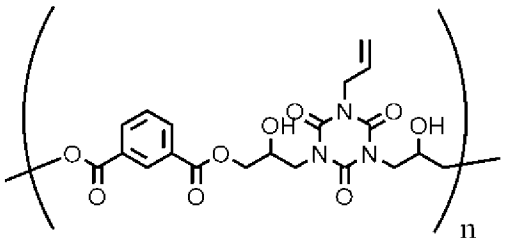


[0138] ＜比較合成例２＞比較ポリマー２の合成

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸５．６５ｇ、イソフタル酸４．０７ｇ、及びテトラブチルホスホニウムブロマイド０．３４ｇ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４０．００ｇに加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、還流加熱で２４時間反応させ、比較ポリマー２の溶液を得た。ＧＰＣ分析を行ったところ、得られた溶液中の比較ポリマー２は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量５３００であった。

得られた比較ポリマー２の繰り返し単位を以下に示す。

[化89]



[0139] （レジスト下層膜形成用組成物の調製）

上記合成例で得られたポリマーに対し、添加剤、及び溶剤を、表１－１又は表１－２に示す割合になるように混合し、孔径０．０５μｍのポリエチレン製ミクロフィルターを用いて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。

なお表１－１の実施例１－１において、成分１が１．６００質量部とあるのは、ポリマー１が１．６００質量部との意味である。

[0140] 表１－１及び表１－２中の略号は以下の通りである。

・ＰＬ－ＬＩ：テトラメトキシメチルグリコールウリル

・ＰｙＰＴＳ：ピリジニウム－トルエンスルホン酸

・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

・ＣＹ：シクロヘキサノン

[0141] [表1-1]

		成分1	成分2	硬化触媒	溶剤	
実施例1-1	種類	ﾎﾟﾘﾏｰ1	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量部)	1.600	0.400	0.040	90	10
実施例2-1	種類	ﾎﾟﾘﾏｰ2	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量部)	1.600	0.400	0.040	90	10
実施例3-1	種類	ﾎﾟﾘﾏｰ3	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量部)	1.600	0.400	0.040	90	10
実施例4-1	種類	ﾎﾟﾘﾏｰ4	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量部)	1.600	0.400	0.040	90	10
実施例5-1	種類	ﾎﾟﾘﾏｰ5	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量部)	1.600	0.400	0.040	90	10
実施例6-1	種類	ﾎﾟﾘﾏｰ6	PL-LI	PyPTS	PGME	CY
	(質量部)	1.920	0.480	0.048	30	70
比較例1-1	種類	比較ﾎﾟﾘﾏｰ1	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量部)	1.682	0.421	0.042	70	30
比較例2-1	種類	比較ﾎﾟﾘﾏｰ2	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量部)	1.600	0.400	0.040	90	10

[0142]

[表1-2]

		成分1	成分2	硬化触媒	溶剤	
実施例1-2	種類	ﾎﾟﾘﾏｰ1	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量部)	0.145	0.036	0.004	90	10
実施例2-2	種類	ﾎﾟﾘﾏｰ2	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量部)	0.145	0.036	0.004	90	10
実施例3-2	種類	ﾎﾟﾘﾏｰ3	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量部)	0.145	0.036	0.004	90	10
実施例4-2	種類	ﾎﾟﾘﾏｰ4	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量部)	0.145	0.036	0.004	90	10
実施例5-2	種類	ﾎﾟﾘﾏｰ5	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量部)	0.145	0.036	0.004	90	10
実施例6-2	種類	ﾎﾟﾘﾏｰ6	PL-LI	PyPTS	PGME	CY
	(質量部)	0.173	0.043	0.004	30	70
比較例1-2	種類	比較ﾎﾟﾘﾏｰ1	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量部)	0.157	0.039	0.004	70	30
比較例2-2	種類	比較ﾎﾟﾘﾏｰ2	PL-LI	PyPTS	PGME	PGMEA
	(質量部)	0.145	0.036	0.004	90	10

[0143] （ドライエッチング速度の測定）

ドライエッチング速度の測定に用いたエッチャー及びエッチングガスは以下のものを用いた。

・ＲＩＥ－１０ＮＲ（サムコ製）：CF_4

実施例１－１～６－１及び比較例１－１～２－１のレジスト下層膜形成用組成物の各々を、スピナーを用いてシリコンウェハー上に塗布した。そのシリコンウェハーを、ホットプレート上で２１５℃、６０秒間ベークし、レジスト下層膜（膜厚５００ｎｍ）を形成した。膜厚は、エリプソ式膜厚測定装置ＲＥ－３１００（（株）ＳＣＲＥＥＮ）を用いて測定した。

これらのレジスト下層膜について、エッチングガスとしてCF_4ガスを使用してドライエッチング速度を測定した。比較例１－１のレジスト下層膜のエッチング速度を１．０としたときのエッチング速度比を表２に示す。

[0144]

[表2]

	ｴｯﾁﾝｸﾞ速度比
実施例1-1	1.2
実施例2-1	1.1
実施例3-1	1.3
実施例4-1	1.3
実施例5-1	1.1
実施例6-1	1.3
比較例1-1	1.0
比較例2-1	0.9

[0145] （レジストパターニング評価）

＜電子線描画装置によるレジストパターンの形成試験＞

実施例１－２～６－２及び比較例１－２～２－２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２１５℃、６０秒間ベークし、レジスト下層膜（膜厚５００ｎｍ）を形成した。

シリコンウェハー上に形成された各レジスト下層膜上に、ＥＵＶ用ポジ型レジスト溶液をスピンコートし、１３０℃で６０秒間加熱し、膜厚が３５ｎｍの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、９０℃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、フォトレジスト用現像液として２．３８％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（東京応化工業（株）製、商品名ＮＭＤ－３）を用いて３０秒間パドル現像を行った。ラインサイズが１６ｎｍ～２８ｎｍ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レジストパターンについて、パターン上部からの観察を行い、２２ｎｍライン／４４ｎｍ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（μＣ／ｃｍ^2）、及びパターン形状の粗さを示す値であるＬＷＲ（Ｌｉｎｅ　Ｗｉｄｔｈ　Ｒｏｕｇｈｎｅｓｓ）を確認した。ＬＷＲは、走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジーズ製、ＣＧ４１００）により、ラインの長手方向にラインポジションを４００箇所測定し、その測定結果から求めた標準偏差（σ）の３倍値（３σ）（単位：ｎｍ）を示す。ＬＷＲの値が小さいほど、良好なパターンを形成できるパターンが形成できていることを示している。結果を表３に示す。

[0146] [表3]

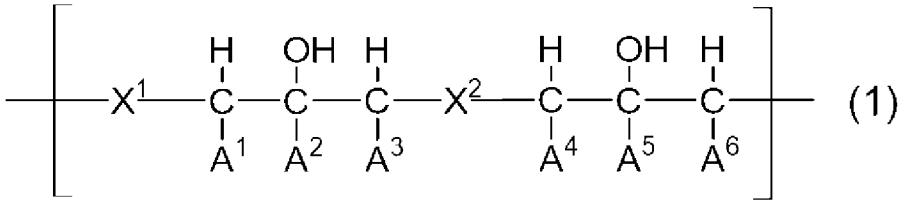
	照射ｴﾈﾙｷﾞｰ (uC/cm^2)	LWR (nm)
実施例1-2	610	4.0
実施例2-2	613	3.9
実施例3-2	626	3.9
実施例4-2	628	4.1
実施例5-2	636	4.1
実施例6-2	636	4.2
比較例1-2	635	4.2
比較例2-2	616	4.0

[0147] 表２より実施例１－１～６－１では、比較例１－１及び２－１と比較してエッチング速度の向上が確認され、表３より実施例１－２～６－２では比較例１－２及び２－２と比較して同等のリソグラフィー特性を示した。このことからポリマー１～６を用いたレジスト下層膜形成用組成物はリソグラフィー特性を維持しつつ、エッチング速度を早くすることが可能となる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される繰り返し単位を有するポリマー（Ａ）、及び溶剤（Ｂ）を含む、レジスト下層膜形成用組成物。

[化1]



(1)

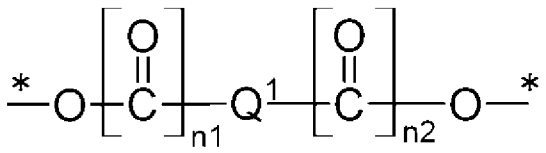
（式（１）中、Ｘ[1]は、環構造と、前記環構造に直接結合したヨウ素原子とを有する２価の基を表す。

Ｘ[2]は、２価の基を表す。

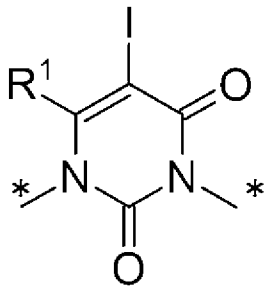
Ａ[1]、Ａ[2]、Ａ[3]、Ａ[4]、Ａ[5]及びＡ[6]は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基又はエチル基を表す。）

[請求項2] 前記式（１）中のＸ[1]が、下記式（２－１）で表される基、下記式（２－２）で表される基、及び下記式（２－３）で表される基のいずれかを表す、請求項１に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

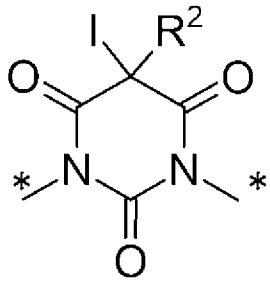
[化2]



(2-1)



(2-2)



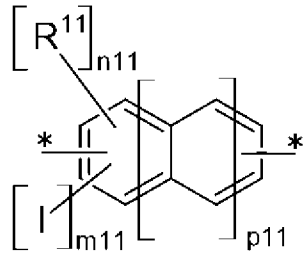
(2-3)

（式（２－１）中、Ｑ[1]は、下記式（２－１－１）で表される２価の有機基、下記式（２－１－２）で表される２価の有機基、下記式（２－１－３）で表される２価の有機基、又は下記式（２－１－４）で表される２価の有機基を表す。ｎ１及びｎ２は、それぞれ独立して、０又は１を表す。＊は、結合手を表す。

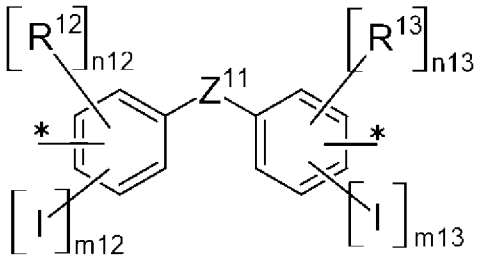
式（２－２）中、Ｒ[1]は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素原子数１～１０の有機基を表す。＊は、結合手を表す。

式（２－３）中、Ｒ[2]は、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素原子数１～１０の有機基を表す。＊は、結合手を表す。）

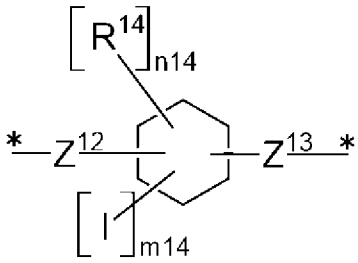
[化3]



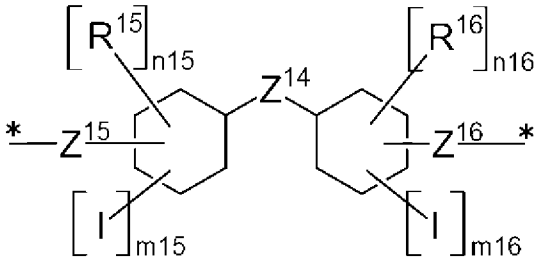
(2-1-1)



(2-1-2)



(2-1-3)



(2-1-4)

（式（２－１－１）～（２－１－４）中、R^{11}～R^{16}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子（ただし、ヨウ素原子を除く。）、ヒドロキシ基、シアノ基、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、炭素原子数２～６のアルキニル基、炭素原子数１～６のアルコキシ基、炭素原子数２～６のアルケニルオキシ基、炭素原子数２～６のアルキニルオキシ基、炭素原子数２～６のアシル基、炭素原子数６～１２のアリールオキシ基、炭素原子数７～１３のアリールカルボニル基、炭素原子数７～１３のアラルキル基、又は－Ｎ（Ｒ

^{a}）（R^{b}）（R^{a}及びR^{b}は、それぞれ独立して、水素原子、又は炭素原子数１～６のアルキル基を表す。）を表す。＊は、結合手を表す。

式（２－１－１）中、ｐ１１は０～２の整数を表す。ｐ１１が０のとき、ｍ１１は１～４の整数を表し、ｎ１１は０～３の整数を表し、ｍ１１とｎ１１との合計は４以下である。ｐ１１が１のとき、ｍ１１は１～６の整数を表し、ｎ１１は０～５の整数を表し、ｍ１１とｎ１１との合計は６以下である。ｐ１１が２のとき、ｍ１１は１～８の整数を表し、ｎ１１は０～７の整数を表し、ｍ１１とｎ１１との合計は８以下である。R^{11}が２以上のとき、２以上のR^{11}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

式（２－１－２）中、Z^{11}は、単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、又は炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。ｍ１２及びｍ１３は、それぞれ独立して、０～４の整数を表し、ｎ１２及びｎ１３は、それぞれ独立して、０～４の整数を表し、ｍ１２とｍ１３との合計は１以上であり、ｍ１２とｎ１２との合計は４以下であり、ｍ１３とｎ１３との合計は４以下である。R^{12}が２以上のとき、２以上のR^{12}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。R^{13}が２以上のとき、２以上のR^{13}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

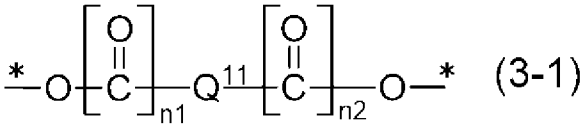
式（２－１－３）中、Z^{12}及びZ^{13}は、それぞれ独立して、単結合、又は炭素原子数１～６の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基を表す。ｍ１４は１～４の整数を表し、ｎ１４は０～３の整数を表し、ｍ１４とｎ１４との合計は４以下である。R^{14}が２以上のとき、２以上のR^{14}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

式（２－１－４）中、Z^{14}は、単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、又は炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。Z^{15}及びZ^{16}は、それぞれ独立して、単結合、又は炭素原子

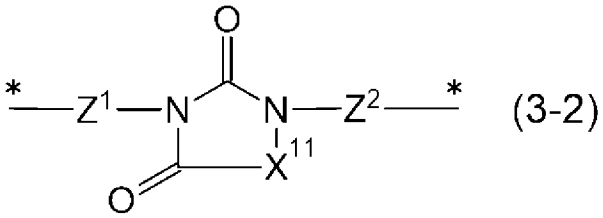
数１～６の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基を表す。ｍ１５及びｍ１６は、それぞれ独立して、０～４の整数を表し、ｎ１５及びｎ１６は、それぞれ独立して、０～４の整数を表し、ｍ１５とｍ１６との合計は１以上であり、ｍ１５とｎ１５との合計は４以下であり、ｍ１６とｎ１６との合計は４以下である。R^{15}が２以上のとき、２以上のR^{15}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。R^{16}が２以上のとき、２以上のR^{16}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。）

[請求項3] 前記式（１）中のX^2が、下記式（３－１）で表される基及び下記式（３－２）で表される基のいずれかを表す、請求項１に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化4]



(3-1)



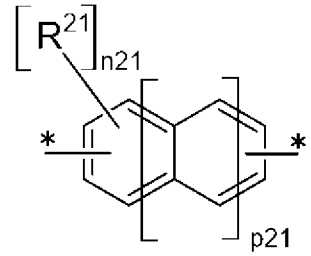
(3-2)

（式（３－１）中、Q^{11}は、酸素原子で中断されていてもよい炭素原子数２～２０の２価の非環状炭化水素基、下記式（３－１－１）で表される２価の有機基、下記式（３－１－２）で表される２価の有機基、下記式（３－１－３）で表される２価の有機基、又は下記式（３－１－４）で表される２価の有機基を表す。ｎ１及びｎ２は、それぞれ独立して、０又は１を表す。＊は、結合手を表す。

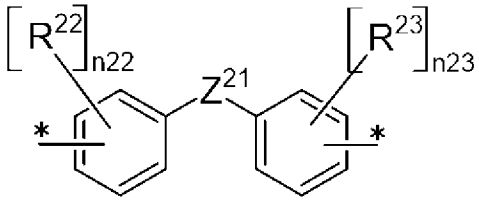
式（３－２）中、X^{11}は、下記式（３－２－１）～（３－２－３）のいずれかで表される２価の基を表す。Z^1及びZ^2は、それぞれ独立して、単結合又は下記式（２－２－４）で表される２価の基を表

す。＊は、結合手を表す。）

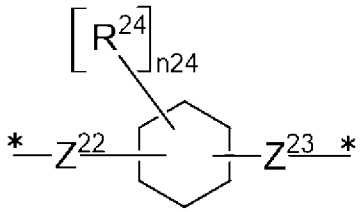
[化5]



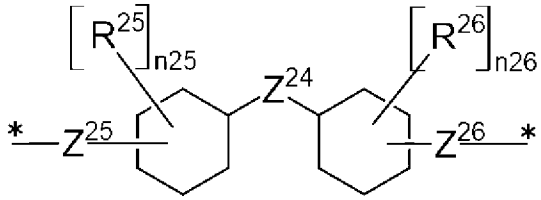
(3-1-1)



(3-1-2)



(3-1-3)



(3-1-4)

（式（３－１－１）～（３－１－４）中、R^{21}～R^{26}は、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、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、炭素原子数２～６のアルキニル基、炭素原子数１～６のアルコキシ基、炭素原子数２～６のアルケニルオキシ基、炭素原子数２～６のアルキニルオキシ基、炭素原子数２～６のアシル基、炭素原子数６～１２のアリールオキシ基、炭素原子数７～１３のアリールカルボニル基、又は炭素原子数７～１３のアラルキル基を表す。＊は、結合手を表す。

式（３－１－１）中、ｐ２１は０～２の整数を表す。ｐ２１が０のとき、ｎ２１は０～４の整数を表す。ｐ２１が１のとき、ｎ２１は０～６の整数を表す。ｐ２１が２のとき、ｎ２１は０～８の整数を表す

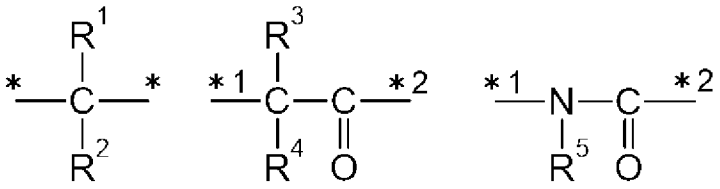
。R^{21}が２以上のとき、２以上のR^{21}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

式（３－１－２）中、Z^{21}は、単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、又は炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。ｎ２２及びｎ２３は、それぞれ独立して、０～４の整数を表す。R^{22}が２以上のとき、２以上のR^{22}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。R^{23}が２以上のとき、２以上のR^{23}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

式（３－１－３）中、Z^{22}及びZ^{23}は、それぞれ独立して、単結合、又は炭素原子数１～６の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基を表す。ｎ２４は０～４の整数を表す。R^{24}が２以上のとき、２以上のR^{24}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

式（３－１－４）中、Z^{24}は、単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、又は炭素原子数１～６のアルキレン基を表す。Z^{25}及びZ^{26}は、それぞれ独立して、単結合、又は炭素原子数１～６の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基を表す。ｎ２５及びｎ２６は、それぞれ独立して、０～４の整数を表す。R^{25}が２以上のとき、２以上のR^{25}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。R^{26}が２以上のとき、２以上のR^{26}は、同じであってもよいし、異なっていてもよい。）

[化6]



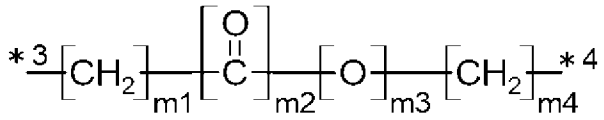
(3-2-1) (3-2-2) (3-2-3)

（式（３－２－１）～（３－２－３）中、R^{1}～R^{5}は、それぞれ独立して、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。R^3とR^4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は式（３－２）中の炭素原子に結合する結合手を表す。＊２は式（３－２）中の窒素原子に結合する結合手を表す。）

[化7]



(3-2-4)

（式（３－２－４）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（３－２）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。）

[請求項4] 前記溶剤（Ｂ）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5] 架橋剤（Ｃ）を更に含む、請求項１に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項6] 硬化触媒（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] 請求項１から６のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物の硬化物である、レジスト下層膜。

[請求項8] 半導体基板と、

請求項７に記載のレジスト下層膜と、

を備える積層体。

[請求項9] 半導体基板の上に、請求項１から６のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いて、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10] 半導体基板の上に、請求項１から６のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いて、レジスト下層膜を形成する工程と、

前記レジスト下層膜の上に、レジスト膜を形成する工程と、

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

前記レジストパターンをマスクに用い、前記レジスト下層膜をエッチングする工程と、

を含む、パターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/006699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/11(2006.01)i; ***C08G 59/48***(2006.01)i; ***C08G 59/50***(2006.01)i; ***G03F 7/26***(2006.01)i; ***H01L 21/027***(2006.01)i
FI: G03F7/11 503; G03F7/26 511; H01L21/30 573; C08G59/48; C08G59/50

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; C08G59/48; C08G59/50; G03F7/26; H01L21/027

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 53-104683 A (HITACHI, LTD.) 12 September 1978 (1978-09-12) p. 1, lower left column, line 12-20, upper right column, line 1, p. 2, upper left column, lines 5-15, lower left column, lines 16-18, entire lower right column	1-10
A	JP 2807641 B2 (IVOCLAR AKTIENGESELLSCHAFT) 24 July 1998 (1998-07-24) entire text	1-10
A	JP 2014-513312 A (AZ ELECTRONIC MATERIALS USA CORP.) 29 May 2014 (2014-05-29) entire text, all drawings	1-10
A	WO 2021/029395 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 18 February 2021 (2021-02-18) entire text	1-10
A	US 2014/0295349 A1 (AZ ELECTRONIC MATERIALS (LUXEMBOURG) S.A.R.L.) 02 October 2014 (2014-10-02) entire text, all drawings	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 April 2024	**23 April 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/006699

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 53-104683 A	12 September 1978	(Family: none)	
JP 2807641 B2	24 July 1998	US 5780668 A entire text EP 0685454 A1 DE 4419386 A1	
JP 2014-513312 A	29 May 2014	US 2012/0202155 A1 entire text, all drawings WO 2012/107823 A1 EP 2673675 B1 CN 103370653 A KR 10-2014-0032972 A	
WO 2021/029395 A1	18 February 2021	US 2022/0348698 A1 entire text CN 114245892 A KR 2022/0044564 A	
US 2014/0295349 A1	02 October 2014	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/006699

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F 7/11(2006.01)i; C08G 59/48(2006.01)i; C08G 59/50(2006.01)i; G03F 7/26(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i
FI: G03F7/11 503; G03F7/26 511; H01L21/30 573; C08G59/48; C08G59/50

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; C08G59/48; C08G59/50; G03F7/26; H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 53-104683 A（株式会社日立製作所）12.09.1978 (1978-09-12) 第１頁左下欄第１２－２０行目、右上欄第１行目、第２頁左上欄第５－１５行目、左下欄第１６－１８行目、右下欄全体	1-10
A	JP 2807641 B2（イフォクレール　アクチェンゲゼルシャフト）24.07.1998 (1998-07-24) 全文	1-10
A	JP 2014-513312 A（エイゼット・エレクトロニック・マテリアルズ・ユーエスエイ・コーポレイション）29.05.2014 (2014-05-29) 全文、全図	1-10
A	WO 2021/029395 A1（三菱瓦斯化学株式会社）18.02.2021 (2021-02-18) 全文	1-10
A	US 2014/0295349 A1 (AZ ELECTRONIC MATERIALS (LUXEMBOURG) S.A.R.L.) 02.10.2014 (2014-10-02) 全文、全図	1-10

☐ 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
“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	国際調査報告の発送日
08.04.2024	23.04.2024

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）

長田　守夫 2C 1171

電話番号 03-3581-1101 内線 3261

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/006699

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 53-104683 A	12.09.1978	（ファミリーなし）	
JP 2807641 B2	24.07.1998	US 5780668 A 全文 EP 0685454 A1 DE 4419386 A1	
JP 2014-513312 A	29.05.2014	US 2012/0202155 A1 全文、全図 WO 2012/107823 A1 EP 2673675 B1 CN 103370653 A KR 10-2014-0032972 A	
WO 2021/029395 A1	18.02.2021	US 2022/0348698 A1 全文 CN 114245892 A KR 2022/0044564 A	
US 2014/0295349 A1	02.10.2014	（ファミリーなし）	