(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
2023年10月26日(26.10.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/204287 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) *G03F 7/26* (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/015845

(22) 国際出願日： 2023年4月21日(21.04.2023)

(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 2022-070865 2022年4月22日(22.04.2022) 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).

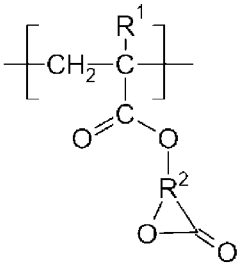
(72) 発明者: 丸 山 大 輔 (**MARUYAMA Daisuke**); 82151 高雄市路竹區路科二路６７號５樓 台湾日産化学股▲ふん▼有限公司内 Kaohsiung City (TW). 遠藤 貴文(**ENDO Takafumi**); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP). 岸岡 高広(**KISHIOKA Takahiro**); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP).

(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).

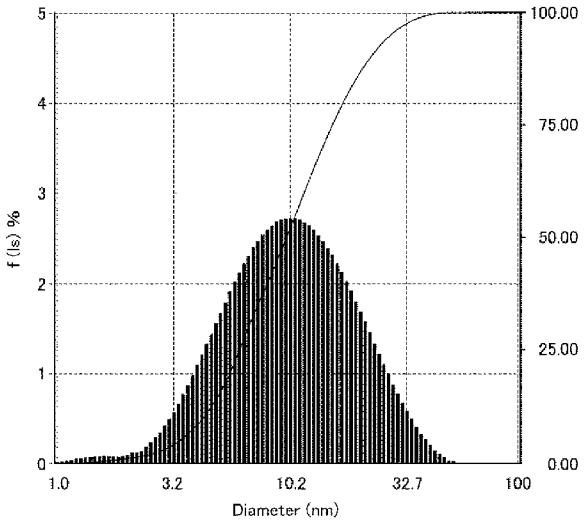
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

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

(54) 発明の名称： レジスト下層膜形成用組成物



(1)



(57) **Abstract:** A composition for resist underlayer film formation which comprises a polymer comprising a repeating unit (1) represented by formula (1) and a repeating unit (2) that is not the repeating unit (1) and a solvent, wherein the polymer in a polymer solution containing the polymer has an average particle diameter of 50 nm or smaller. (In formula (1), R^1 represents a hydrogen atom, a methyl group, or a halogen atom and R^2 represents a C3-C6 trivalent hydrocarbon group, with the proviso that the lactone structure including the R^2 is a five- or six-membered ring.)

WO 2023/204287 A1

［続葉有］

LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:下記式(1)で表される繰り返し単位(1)及び前記繰り返し単位(1)以外の繰り返し単位(2)を有するポリマーと、溶剤とを含有し、前記ポリマーを含むポリマー溶液における前記ポリマーの平均粒径が、５０ｎｍ以下である、レジスト下層膜形成用組成物。(式(1)中、R^1は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、R^2は、炭素原子数３～６の３価の炭化水素基を表す。ただし、R^2を含むラクトン構造は、５員環又は６員環である。)

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、半導体加工用基板、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] 従来から半導体デバイスの製造において、フォト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エハーの上にフォトレジスト組成物の薄膜を形成し、その上に半導体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エネルギー線を照射し、現像し、得られたレジストパターンを保護膜としてシリコンウエハーをエッチング処理する加工法である。

[0003] ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性エネルギー線もＫｒＦエキシマレーザー（２４８ｎｍ）からＡｒＦエキシマレーザー（１９３ｎｍ）へと短波長化される傾向にある。これに伴い活性エネルギー線の基板からの乱反射や定在波の影響が大きな問題であった。そこでフォトレジストと基板の間にレジスト下層膜である反射防止膜（ＢｏｔｔｏｍＡｎｔｉ－ＲｅｆｌｅｃｔｉｖｅＣｏａｔｉｎｇ：ＢＡＲＣ）を設ける方法が広く検討されるようになってきた。

[0004] 例えば、本出願人は、反射光防止効果が高く、レジスト層とのインターミキシングが起こらず、優れたレジストパターンおよび広いフォーカス深度マージンが得られ、レジストに比較して大きなドライエッチング速度を有するリソグラフィー用反射防止膜が得られる反射防止膜形成組成物を提案している（特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第２００３／０１７００２号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らは、国際公開第２００３／０１７００２号パンフレットに記載の組成物をレジスト下層膜形成用組成物として用いる中で、当該レジスト下層膜形成用組成物から得られるレジスト下層膜をエッチングする際に、微小な粒状のエッチング残渣が生じる場合があることを見出した。エッチング残渣の発生は半導体素子の歩留まりを低下させることがある。

[0007] 本発明は、微小な粒状のエッチング残渣の発生を抑制できるレジスト下層膜形成用組成物、レジスト下層膜、半導体加工用基板、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

[0008] 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。

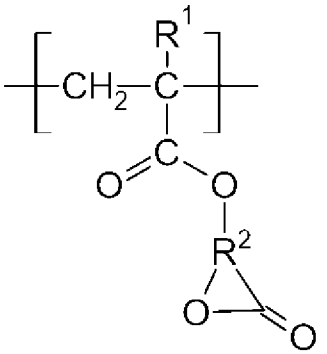
すなわち、本発明は以下を包含する。

［１］ 下記式（１）で表される繰り返し単位（１）及び前記繰り返し単位（１）以外の繰り返し単位（２）を有するポリマーと、溶剤とを含有し、

前記ポリマーを含むポリマー溶液における前記ポリマーの平均粒径が、５０ｎｍ以下である、

レジスト下層膜形成用組成物。

[化1]



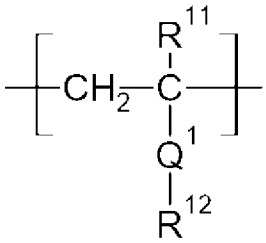
(1)

（式（１）中、Ｒ[1]は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、Ｒ[2]

は、炭素原子数３～６の３価の炭化水素基を表す。ただし、Ｒ[2]を含むラクトン構造は、５員環又は６員環である。）

［２］　前記繰り返し単位（２）が、下記式（２Ａ）で表される繰り返し単位（２Ａ）を含む、［１］に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化2]

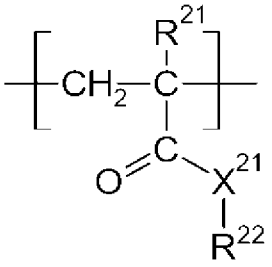


(2A)

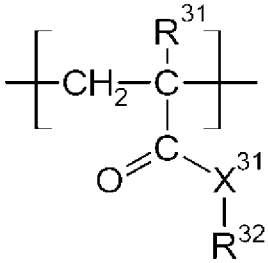
（式（２Ａ）中、Ｒ[11]は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、Ｑ[1]は、単結合、又は２価の連結基を表し、Ｒ[12]は、水素原子、又は１価の有機基を表す。）

［３］　前記繰り返し単位（２）が、下記式（２Ａ－１）で表される繰り返し単位（２Ａ－１）及び下記式（２Ａ－２）で表される繰り返し単位（２Ａ－２）を含む、［１］又は[２]に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化3]



(2A-1)



(2A-2)

（式（２Ａ－１）中、Ｘ[21]は、－Ｏ－又は－Ｎ（－Ｒ）－（Ｒは、水素原子又は炭素原子数１～４のアルキル基を表す。）を表す。Ｒ[21]は、水素原子、

メチル基、又はハロゲン原子を表し、R^{22}は、置換若しくは非置換の炭素原子数１～１０のアルキル基を表す。

式（２Ａ－２）中、X^{31}は、－Ｏ－又は－Ｎ（－Ｒ）－（Ｒは、水素原子又は炭素原子数１～４のアルキル基を表す。）を表す。R^{31}は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、R^{32}は、置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換の炭素環式芳香族基、又は置換若しくは非置換のヘテロ環式芳香族基を表す。）

［４］　前記ポリマーにおいて、全繰り返し単位に対する前記繰り返し単位（１）の重量割合が、１～７５重量％であり、

前記ポリマーにおいて、全繰り返し単位に対する前記繰り返し単位（２Ａ－１）及び前記繰り返し単位（２Ａ－２）の合計の重量割合が、２５～９９重量％である、

［３］に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

［５］　前記ポリマーの重量平均分子量が、５０，０００以下である、［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］　更に、架橋剤を含有する、［１］から[５]のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

［７］　更に、硬化触媒を含有する、［１］から[６]のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

［８］　［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の硬化物である、レジスト下層膜。

［９］　半導体基板と、

［８］に記載のレジスト下層膜と、

を備える半導体加工用基板。

［１０］　半導体基板の上に、［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。

［１１］　半導体基板の上に、［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

[0009]　本発明によれば、微小な粒状のエッチング残渣の発生を抑制できるレジスト下層膜形成用組成物、レジスト下層膜、半導体加工用基板、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。

図面の簡単な説明

[0010] [図1A]図１Ａは、合成例１のポリマー溶液のサンプル１ｓｔの粒径分布である。

[図1B]図１Ｂは、合成例１のポリマー溶液のサンプル２ｎｄの粒径分布である。

[図1C]図１Ｃは、合成例１のポリマー溶液のサンプル３ｒｄの粒径分布である。

[図2A]図２Ａは、合成例２のポリマー溶液のサンプル１ｓｔの粒径分布である。

[図2B]図２Ｂは、合成例２のポリマー溶液のサンプル２ｎｄの粒径分布である。

[図2C]図２Ｃは、合成例２のポリマー溶液のサンプル３ｒｄの粒径分布である。

発明を実施するための形態

[0011]（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、ポリマーと、溶剤とを含有する

。

レジスト下層膜形成用組成物は、その他の成分を含有してもよい。

ポリマーを含むポリマー溶液におけるポリマーの平均粒径は、５０ｎｍ以下である。

[0012] 本発明者らは、国際公開第２００３／０１７００２号パンフレットに記載の組成物をレジスト下層膜形成用組成物として用いる中で、当該レジスト下層膜形成用組成物から得られるレジスト下層膜をエッチングする際に、微小な粒状のエッチング残渣が生じる場合があることを見出した。エッチング残渣の発生は半導体素子の歩留まりを低下させることがある。

エッチング残渣の原因としては、例えば、組成物中の金属不純物が挙げられる。しかし、本発明者らが検討した結果、微小な粒状のエッチング残渣は金属不純物に起因するものではなかった。

本発明者らが更に検討を重ねた結果、レジスト下層膜形成用組成物に含有されるポリマーが微小な粒状のエッチング残渣に影響していることが分かった。ポリマー中にエッチングされにくい部分があり、それがエッチング残渣を生じさせていることが分かった。

本発明者らは、ポリマーを構成する、ラクトン構造及び重合性不飽和結合を有するモノマー（以下、「ラクトン構造含有モノマー」と称することがある。）に着目した。

一般的に、２種以上のモノマーを用いラジカル重合で合成される多元系ポリマーでは、各モノマー間の共重合反応性比が異なるため、重合初期と重合後期で生成するポリマーの共重合組成比が異なり、最終的に得られるポリマーは組成分布を持つようになる。

ラクトン構造含有モノマーは、他のモノマーと比べて、共重合における重合速度が速い。そのため、国際公開第２００３／０１７００２号パンフレットの実施例（例えば、合成例１～合成例５）に記載のように、最終的に得られるポリマー中の組成比に応じて２種以上のモノマーを一括で混合して重合した場合は、重合初期にはラクトン構造含有モノマーが相対的に多く消費さ

れる結果、重合初期に生成されるポリマー鎖にラクトン構造含有モノマーに由来する繰り返し単位が偏在すると考えられる。ポリマー鎖にラクトン構造含有モノマーに由来する繰り返し単位が偏在すると、ポリマー鎖の絡まりが多くなる。そのことにより、ポリマーの溶解性が低下し、ポリマー溶液中のポリマーの平均粒径が大きくなると考えられる。

そして、本発明者らは更に検討を重ねた結果、レジスト下層膜形成用組成物に含有されるポリマーとして、ポリマー溶液における平均粒径が小さいポリマーを用いることで、微小な粒状のエッチング残渣が抑制されることを見出し、本発明の完成に至った。

[0013] 本発明において、ポリマーを含むポリマー溶液におけるポリマーの平均粒径は、５０ｎｍ以下であり、４０ｎｍ以下が好ましく、３０ｎｍ以下がより好ましく、２０ｎｍ以下が特に好ましい。

ポリマーの平均粒径の下限値としては、特に制限されないが、１ｎｍ以上であってもよいし、２ｎｍ以上であってもよいし、５ｎｍ以上であってもよい。

ポリマー溶液におけるポリマーの平均粒径は、動的光散乱測定により求めることができる。

動的光散乱測定は、例えば、ダイナミック光散乱光度計ＤＬＳ－８０００Ａｒ（大塚電子社製）を用いて行う。入射光としてＨｅ－Ｎｅレーザ（光波長６３３ｎｍ）を用いて、散乱角９０°で測定し、自己相関関数を求める。得られた自己相関関数に対して、上記測定機器に付属の解析プログラムを用いて、キュムラント法解析により平均粒径、及び多分散指数を求めることができる。粒径分布解析はＣｏｎｔｉｎ法で行うことができる。

本発明の上記多分散指数としては、例えば０．２５以下であり、０．２４以下であり、０．２３以下であり、０．２２以下であり、０．２１以下であり、０．２０以下であり、０．１８以下であり、０．１５以下である。

[0014] 本発明の組成物が示す、微小な粒状のエッチング残渣の数（Ｃｏｎｅ ｄｅｆｅｃｔ数）は、例えば実施例で示すＥｔｃｈｉｎｇ ｄｅｆｅｃｔ評価

法により、２５００以下であり、２３００以下であり、２０００以下であり、１５００以下であり、１０００以下であり、８００以下であり、７００以下であり、６００以下であり、５００以下であり、４００以下であり、３００以下であり、２００以下であり、１００以下であり、８０以下であり、７０以下であり、５０以下であり、３０以下であり、２０以下であり、１０以下である。

[0015] ポリマー溶液中の溶媒は、好ましくは、ポリマーの重合に用いる溶媒である。そのため、モノマーを溶媒下で重合して得られるポリマー溶液をそのまま平均粒径を測定するポリマー溶液として用いることが好ましい。ポリマーの重合に用いる溶媒としては、例えば、多価アルコール誘導体類が挙げられる。多価アルコール誘導体類としては、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メチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

[0016] 測定の信頼性の観点から、ポリマー溶液におけるポリマーの濃度としては、１０～３０質量％が好ましい。このような濃度のポリマー溶液であれば、ポリマー溶液中でポリマー鎖同士の絡まりがある程度生じており、微小な粒状のエッチング残渣の発生と相関した結果がより得られやすい。

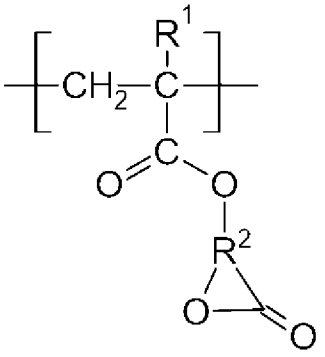
通常、レジスト下層膜形成用組成物中のポリマーの量は少ないため、レジスト下層膜形成用組成物を用いてポリマーの平均粒径を測定しようとしても、微小な粒状のエッチング残渣の発生と相関した結果が得られにくい。その原因は、ポリマーの濃度が低いと、ポリマー鎖同士の絡まりが生じにくくなるためと考えられる。また、製品としてのレジスト下層膜形成用組成物には、ポリマー以外の成分（例えば、架橋剤、硬化触媒、及びその他の成分）も含まれることがあり、レジスト下層膜形成用組成物について動的光散乱測定を行うと、得られる粒度分布に、ポリマーの粒度分布と、ポリマー以外の成分の粒度分布とが混在し、微小な粒状のエッチング残渣の発生と相関した結果が得られにくい。

そのような観点から、本発明において平均粒径を測定する際には、ポリマー溶液を用いることが適しており、１０～３０質量％のポリマー濃度のポリマー溶液を用いることがより適している。更に、架橋剤、硬化触媒などを含有しない、ポリマーのみを溶媒に溶解させたポリマー溶液を用いることが適している。

[0017] ＜ポリマー＞

ポリマーは、下記式（１）で表される繰り返し単位（１）を有する。ポリマーは、繰り返し単位（１）以外の繰り返し単位（２）も有する。その点で、ポリマーは、共重合体であるといえる。

[化4]



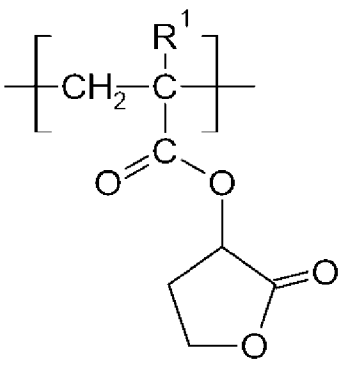
(1)

（式（１）中、R^1は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、R^2は、炭素原子数３～６の３価の炭化水素基を表す。ただし、R^2を含むラクトン構造は、５員環又は６員環である。）

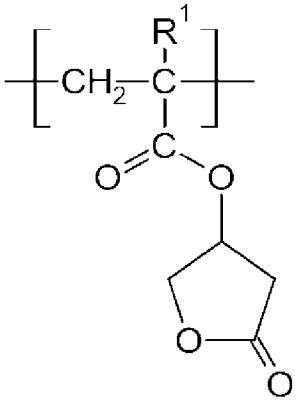
[0018] 本明細書において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0019] 式（１）で表される繰り返し単位（１）としては、例えば、下記式（１－１）～（１－３）で表される繰り返し単位が挙げられる。

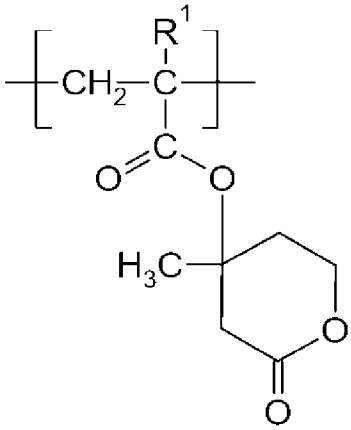
[化5]



(1-1)



(1-2)



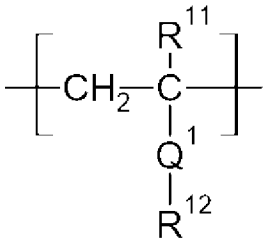
(1-3)

（式（１－１）～（１－３）中、Ｒ[1]は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表す。）

[0020] 式（１）、及び式（１－１）～式（１－３）中のＲ[1]としては、メチル基が好ましい。

[0021] 繰り返し単位（２）としては、式（１）で表される繰り返し単位（１）以外の繰り返し単位であれば、特に制限されないが、下記式（２Ａ）で表される繰り返し単位（２Ａ）を含むことが好ましい。

[化6]



(2A)

（式（２Ａ）中、Ｒ[11]は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、Ｑ[1]は、単結合、又は２価の連結基を表し、Ｒ[12]は、水素原子、又は１価の有機基を表す。）

[0022] Ｑ[1]における２価の連結基としては、特に制限されないが、例えば、－Ｃ（＝Ｏ）Ｏ－、－Ｏ－、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｎ（－Ｒ）－（Ｒは、水素原子又は炭素原子数１～４のアルキル基を表す。）、－ＮＨＣ（＝Ｏ）ＮＨ－（ウレア結合）、－ＮＨＣ（＝Ｏ）Ｏ－（ウレタン結合）、－Ｃ（＝Ｏ）－、－Ｓ－

、－ＳＯ－、－ＮＨ－などが挙げられる。

[0023] Ｒ^{12}における１価の有機基としては、特に制限されないが、例えば、炭素原子数１～３０の１価の有機基が挙げられる。

Ｒ^{12}における１価の有機基としては、例えば、置換若しくは非置換の炭素原子数１～１０のアルキル基、置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換の炭素環式芳香族基、置換若しくは非置換のヘテロ環式芳香族基が挙げられる。

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

なお、「置換若しくは非置換の炭素原子数１～１０のアルキル基」における「炭素原子数１～１０」には、置換基の炭素原子数は含まれない。

[0024] 置換若しくは非置換の炭素原子数１～１０のアルキル基におけるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、シクロプロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、シクロブチル基、１－メチル－シクロプロピル基、２－メチル－シクロプロピル基、ｎ－ペンチル基、１－メチル－ｎ－ブチル基、２－メチル－ｎ－ブチル基、３－メチル－ｎ－ブチル基、１，１－ジメチル－ｎ－プロピル基、１，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、２，２－ジメチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－ｎ－プロピル基、シクロペンチル基、１－メチル－シクロブチル基、２－メチル－シクロブチル基、３－メチル－シクロブチル基、１，２－ジメチル－シクロプロピル基、２，３－ジメチル－シクロプロピル基、１－エチル－シクロプロピル基、２－エチル－シクロプロピル基、ｎ－ヘキシル基、１－メチル－ｎ－ペンチル基、２－メチル－ｎ－ペンチル基、３－メチル－ｎ－ペンチル基、４－メチル－ｎ－ペンチル基、１，１－ジメチル－ｎ－ブチル基、１，２－ジメチル－ｎ－ブチル基、１，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、２，２－ジメチル－ｎ－ブチル基、２，３－ジメチル

－ｎ－ブチル基、３，３－ジメチル－ｎ－ブチル基、１－エチル－ｎ－ブチル基、２－エチル－ｎ－ブチル基、１，１，２－トリメチル－ｎ－プロピル基、１，２，２－トリメチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－１－メチル－ｎ－プロピル基、１－エチル－２－メチル－ｎ－プロピル基、シクロヘキシル基、１－メチル－シクロペンチル基、２－メチル－シクロペンチル基、３－メチル－シクロペンチル基、１－エチル－シクロブチル基、２－エチル－シクロブチル基、３－エチル－シクロブチル基、１，２－ジメチル－シクロブチル基、１，３－ジメチル－シクロブチル基、２，２－ジメチル－シクロブチル基、２，３－ジメチル－シクロブチル基、２，４－ジメチル－シクロブチル基、３，３－ジメチル－シクロブチル基、１－ｎ－プロピル－シクロプロピル基、２－ｎ－プロピル－シクロプロピル基、１－ｉ－プロピル－シクロプロピル基、２－ｉ－プロピル－シクロプロピル基、１，２，２－トリメチル－シクロプロピル基、１，２，３－トリメチル－シクロプロピル基、２，２，３－トリメチル－シクロプロピル基、１－エチル－２－メチル－シクロプロピル基、２－エチル－１－メチル－シクロプロピル基、２－エチル－２－メチル－シクロプロピル基、２－エチル－３－メチル－シクロプロピル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコデシル基などが挙げられる。

[0025] 置換若しくは非置換のアラルキル基におけるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、アントリルメチル基などが挙げられる。

[0026] 置換若しくは非置換の炭素環式芳香族基における炭素環式芳香族基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基などが挙げられる。

置換若しくは非置換の炭素環式芳香族基の炭素原子数としては、例えば、６～３０が挙げられる。

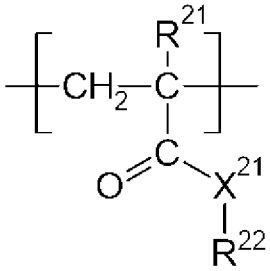
置換若しくは非置換の炭素環式芳香族基としては、例えば、フェニル基、

ｏ－メチルフェニル基、ｍ－メチルフェニル基、ｐ－メチルフェニル基、ｏ－クロルフェニル基、ｍ－クロルフェニル基、ｐ－クロルフェニル基、ｏ－フルオロフェニル基、ｐ－フルオロフェニル基、ｏ－メトキシフェニル基、ｐ－メトキシフェニル基、ｐ－ニトロフェニル基、ｐ－シアノフェニル基、α－ナフチル基、β－ナフチル基、ｏ－ビフェニリル基、ｍ－ビフェニリル基、ｐ－ビフェニリル基、１－アントリル基、２－アントリル基、９－アントリル基、１－フェナントリル基、２－フェナントリル基、３－フェナントリル基、４－フェナントリル基、９－フェナントリル基などが挙げられる。

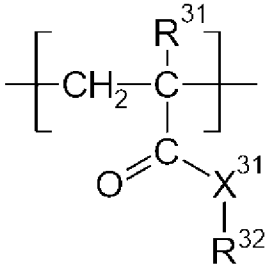
[0027] 置換若しくは非置換のヘテロ環式芳香族基におけるヘテロ環式芳香族基としては、例えば、ピリジル基、キノリニル基、キノキサリニル基などが挙げられる。

[0028] 繰り返し単位（２）は、下記式（２Ａ－１）で表される繰り返し単位（２Ａ－１）及び下記式（２Ａ－２）で表される繰り返し単位（２Ａ－２）を含むことが好ましい。

[化7]



(2A-1)



(2A-2)

（式（２Ａ－１）中、X^{21}は、－Ｏ－又は－Ｎ（－Ｒ）－（Ｒは、水素原子又は炭素原子数１～４のアルキル基を表す。）を表す。R^{21}は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、R^{22}は、置換若しくは非置換の炭素原

子数１～１０のアルキル基を表す。

式（２Ａ－２）中、X^{31}は、－Ｏ－又は－Ｎ（－Ｒ）－（Ｒは、水素原子又は炭素原子数１～４のアルキル基を表す。）を表す。R^{31}は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、R^{32}は、置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換の炭素環式芳香族基、又は置換若しくは非置換のヘテロ環式芳香族基を表す。）

[0029] R^{22}における置換若しくは非置換の炭素原子数１～１０のアルキル基の具体例としては、例えば、R^{12}の説明における置換若しくは非置換の炭素原子数１～１０のアルキル基の具体例が挙げられる。

R^{32}における置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換の炭素環式芳香族基、及び置換若しくは非置換のヘテロ環式芳香族基の具体例としては、例えば、R^{12}の説明における置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換の炭素環式芳香族基、及び置換若しくは非置換のヘテロ環式芳香族基の具体例がそれぞれ挙げられる。

[0030] 式（２Ａ）中のR^{11}、式（２Ａ－１）中のR^{21}、及び式（２Ａ－２）中のR^{31}としては、メチル基が好ましい。

[0031] ポリマーにおける繰り返し単位（１）の割合としては、特に制限されない。

ポリマーにおける全繰り返し単位に対する繰り返し単位（１）の重量割合は、１～７５重量％が好ましく、５～６０重量％がより好ましく、１０～４５重量％が特に好ましい。

ポリマーにおける全繰り返し単位に対する繰り返し単位（２）の重量割合は、特に制限されないが、２５～９９重量％が好ましく、４０～９５重量％がより好ましく、５５～９０重量％が特に好ましい。

ポリマーにおける全繰り返し単位に対する繰り返し単位（２Ａ－１）及び繰り返し単位（２Ａ－２）の合計の重量割合としては、特に制限されないが、２５～９９重量％が好ましく、４０～９５重量％がより好ましく、５５～９０重量％が特に好ましい。

[0032] ポリマーの分子量は特に制限されない。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定されるポリマーの重量平均分子量としては、特に制限されないが、１００，０００以下が好ましく、５０，０００以下がより好ましく、３０，０００以下が特に好ましい。

ポリマーの重量平均分子量の下限値としては、特に制限されないが、重量平均分子量は、５，０００以上が好ましい。

[0033] ＜＜ポリマーの製造方法＞＞

ポリマーは、２種以上のモノマーをラジカル重合して得られる。

２種以上のモノマーのうちの１種は、下記式（1’）で表されるモノマーである。

ポリマーの製造方法は、ポリマー溶液におけるポリマーの平均粒径が小さくなるような製造方法である。そのような製造方法としては、例えば、国際公開第２０１２／０５３４３４号パンフレットに記載のポリマーの製造方法が挙げられる。具体的には、例えば、国際公開第２０１２／０５３４３４号パンフレットの［００６２］～［００６６］に記載の重合方法（Ｚ１）及び（Ｚ２）が挙げられる。国際公開第２０１２／０５３４３４号パンフレットの内容は、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。

ポリマーの製造方法の具体例としては、国際公開第２０１２／０５３４３４号パンフレットの参考例Ｂ－３及び実施例Ｂ－３に記載のポリマーの製造方法が挙げられる。ここで、本明細書における下記式（1’）で表されるモノマーは、国際公開第２０１２／０５３４３４号パンフレットの参考例Ｂ－３における式（ｍ－１）で表される単量体ｍ－１に相当する。本明細書における下記式（２Ａ’－１）で表されるモノマーは、国際公開第２０１２／０５３４３４号パンフレットの参考例Ｂ－３における式（ｍ－７）で表される単量体ｍ－７に相当する。本明細書における下記式（２Ａ’－２）で表されるモノマーは、国際公開第２０１２／０５３４３４号パンフレットの参考例

Ｂ－３における式（ｍ－６）で表される単量体ｍ－６に相当する。

国際公開第２０１２／０５３４３４号パンフレットの参考例Ｂ－３では、後工程で用いられる溶液Ｕｃの組成の設計のために、以下の重合を行っている。

重合では、単量体混合物、溶媒、及び重合開始剤を含む滴下溶液を滴下漏斗より４時間かけて一定の滴下速度でフラスコ内に滴下し、さらに８０℃の温度を３時間保持している。そして、滴下溶液の滴下開始から７時間後に、室温まで冷却して反応を停止させている。

参考例Ｂ－３では、滴下溶液の滴下開始から０．５，１，２，３，４，５，６，７時間後に、それぞれフラスコ内の重合反応溶液を０．５ｇサンプリングし、単量体ｍ－１、ｍ－６、及びｍ－７の定量をそれぞれ行っている。これにより各サンプリング時においてフラスコ内に残存している各単量体の質量を求めている。

参考例Ｂ－３では、各反応時間帯に生成された重合体における単量体単位の含有比率（重合体組成）を求めている。

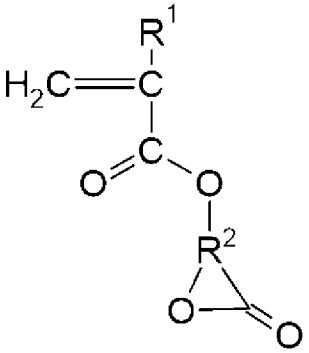
参考例Ｂ－３では、Ｕｃの組成x_0：y_0：z_0を求めている。

参考例Ｂ－３の結果を踏まえて、実施例Ｂ－３では、予めＳａを反応器内に供給し、Ｔｂ及び重合開始剤溶液を滴下する主工程の後に、Ｕｃを滴下する後工程を設けている。

実施例Ｂ－３の、予め反応容器内に供給するＳａの第１の組成において、重合速度が速い単量体ｍ－１の組成比は、目標組成における単量体ｍ－１の組成比よりも小さい。そうすることにより、実施例Ｂ－３では、重合初期に生成されるポリマー鎖に単量体ｍ－１が目標組成における組成比以上に遍在することを避けることができる。そうすることにより、ポリマー鎖の絡まりが少なくなる結果、ポリマー溶液における平均粒径が小さいポリマーを得ることができる。

[0034] ポリマーに式（１）で表される繰り返し単位（１）を与えるモノマーは、下記式（１’）で表されるモノマーである。

[化8]



(1')

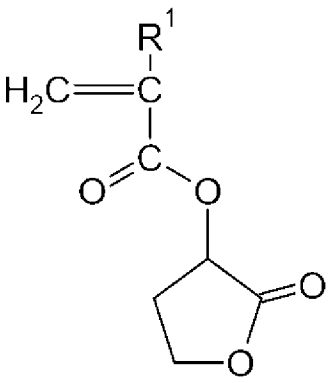
（式（１’）中、Ｒ[1]、及びＲ[2]は、それぞれ、式（１）中のＲ[1]、及びＲ[2]と同義である。）

[0035] ポリマーに式（１－１）で表される繰り返し単位を与えるモノマーは、下記式（１’－１）で表されるモノマーである。

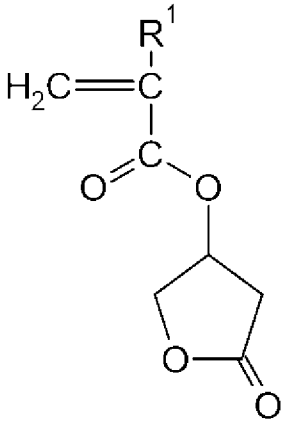
ポリマーに式（１－２）で表される繰り返し単位を与えるモノマーは、下記式（１’－２）で表されるモノマーである。

ポリマーに式（１－３）で表される繰り返し単位を与えるモノマーは、下記式（１’－３）で表されるモノマーである。

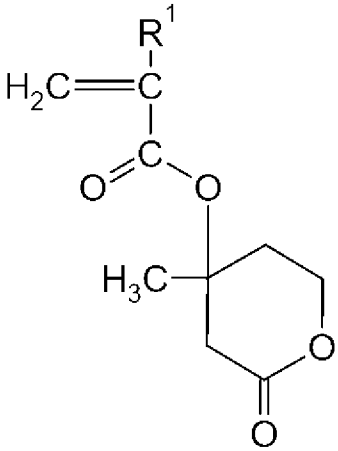
[化9]



(1'-1)



(1'-2)



(1'-3)

（式（１’－１）中、Ｒ[1]は、式（１－１）中のＲ[1]と同義である。）

（式（１’－２）中、Ｒ[1]は、式（１－２）中のＲ[1]と同義である。）

（式（１’－３）中、Ｒ[1]は、式（１－３）中のＲ[1]と同義である。）

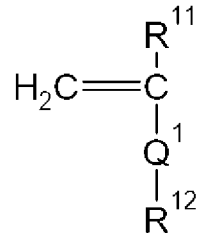
[0036] ポリマーに式（２Ａ）で表される繰り返し単位（２Ａ）を与えるモノマー

は、下記式（２Ａ’）で表されるモノマーである。

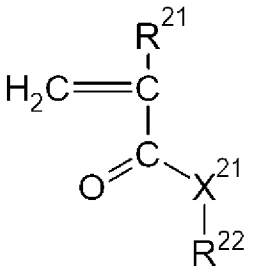
ポリマーに式（２Ａ－１）で表される繰り返し単位（２Ａ－１）を与えるモノマーは、下記式（２Ａ’－１）で表されるモノマーである。

ポリマーに式（２Ａ－２）で表される繰り返し単位（２Ａ－２）を与えるモノマーは、下記式（２Ａ’－２）で表されるモノマーである。

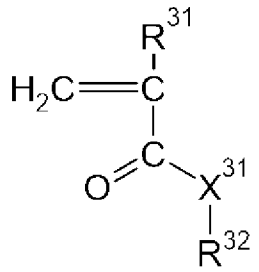
[化10]



(2A')



(2A'-1)



(2A'-2)

（式（２Ａ’）中、R^{11}、R^{12}、及びQ^1は、それぞれ、式（２Ａ）中のR^{11}、R^{12}、及びQ^1と同義である。

式（２Ａ’－１）中、R^{21}、R^{22}、及びX^{21}は、それぞれ、式（２Ａ－１）中のR^{21}、R^{22}、及びX^{21}と同義である。

式（２Ａ’－２）中、R^{31}、R^{32}、及びX^{31}は、それぞれ、式（２Ａ－２）中のR^{31}、R^{32}、及びX^{31}と同義である。）

[0037] 式（２Ａ’）で表されるモノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル

類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類などが挙げられる。

アクリル酸エステル類としては、例えば、アルキル基の炭素原子数が１～１０の置換又は無置換のアルキルアクリレート、アクリル酸のアラルキルエステル、アクリル酸のアリールエステルなどが挙げられる。

メタクリル酸エステル類としては、例えば、アルキル基の炭素原子数が１～１０の置換又は無置換のアルキルメタクリレート、メタクリル酸のアラルキルエステル、メタクリル酸のアリールエステルなどが挙げられる。

アクリルアミド類としては、Ｎ－アルキルアクリルアミド、Ｎ－アリールアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアリールアクリルアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－フェニルアクリルアミド、Ｎ－２－アセトアミドエチル－Ｎ－アセチルアクリルアミドなどが挙げられる。

メタクリルアミド類としては、例えば、Ｎ－アルキルメタクリルアミド、Ｎ－アリールメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアルキルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアリールメタクリルアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－フェニルメタクリルアミド、Ｎ－エチル－Ｎ－フェニルメタクリルアミドなどが挙げられる。

ビニルエーテル類としては、例えば、アルキルビニルエーテル、ビニルアリールエーテルが挙げられる。

ビニルエステル類としては、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテートなどが挙げられる。

スチレン類としては、例えば、スチレン、アルキルスチレン、アルコキシスチレン、ハロゲン化スチレン、カルボキシスチレンなどが挙げられる。

[0038] ＜＜＜重合開始剤＞＞＞

重合に用いる重合開始剤としては、有機過酸化物、ジアゾ系化合物を使用することができる。

[0039] 有機過酸化物としては、例えば、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシジカーボネート類、パーオキシエステル類、過酸化スルホネート類などが挙

げられる。

ジアシルパーオキサイド類としては、例えば、ジアセチルパ－オキサイド、ジイソブチルパーオキサイド、ジデカノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、スクシン酸パーオキサイドなどが挙げられる。

パーオキシジカーボネート類としては、例えば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ－２－エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジアリルパーオキシジカーボネートなどが挙げられる。

パーオキシエステル類としては、例えば、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｔｅｒｔ－ブチルネオデカネート、クメンパーオキシネオデカネートなどが挙げられる。

過酸化スルホネート類としては、例えば、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシドなどが挙げられる。

[0040] ジアゾ系化合物としては、例えば、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメトキシバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（２－シクロプロピルプロピオニトリル）などが挙げられる。

[0041] 重合を短時間で終了させたい場合には、８０℃での分解半減期が１０時間以下である重合開始剤を使用することが好ましい。そのような重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、２，２’－アゾビスイソブチロニトリルが好ましく、２，２’－アゾビスイソブチロニトリルがより好ましい。

[0042] 重合開始剤の使用量は、用いるモノマー全体に対して、例えば、０．０００１～０．２当量であり、好ましくは０．０００５～０．１当量である。

[0043] ＜＜＜溶媒＞＞＞

重合に用いる溶媒としては、重合反応に関与せず、かつ得られるポリマーと相溶性のある溶媒であれば特に制限されず、例えば、芳香族炭化水素類、脂環族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、ケトン類、エーテル類、エステル類、アミド類、スルホキシド類、アルコール類、多価アルコール誘導体類などが挙げられる。

芳香族炭化水素類としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

脂環族炭化水素類としては、例えば、シクロヘキサンなどが挙げられる。

脂肪族炭化水素類としては、例えば、ｎ－ヘキサン、ｎ－オクタンなどが挙げられる。

ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどが挙げられる。

エーテル類としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが挙げられる。

エステル類としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチルなどが挙げられる。

アミド類としては、例えば、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。

スルホキシド類としては、例えば、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。

アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノールなどが挙げられる。

多価アルコール誘導体類としては、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メチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

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。

[0044] 重合温度は、移動反応や停止反応などの副反応が起こらず、モノマーが消費され重合が完結する温度範囲であれば特に制限されないが、－１００℃以上、溶媒沸点以下の温度範囲で行なわれることが好ましい。

また、モノマーの溶媒に対する濃度は、特に制限されないが、通常、１～４０質量％であり、１０～３０重量％であることが好ましい。

重合反応させる時間は適宜選択できるが、通常２時間～５０時間の範囲である。

[0045] レジスト下層膜形成用組成物におけるポリマーの含有量としては、特に制限されないが、膜構成成分に対して、３０質量%～９５質量%が好ましく、５０質量%～９０質量%がより好ましく、６０質量%～８５質量%が特に好ましい。

膜構成成分とは、レジスト膜形成用組成物から揮発分（溶剤）を除いた成分である。

[0046] ＜架橋剤＞

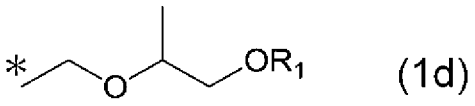
レジスト下層膜形成用組成物は、架橋剤を含むことが好ましい。

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架橋剤は、例えば、それ自体単独で反応する官能基を有する。

架橋剤としては、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン、１，３，４，６－テトラキス（メトキシメチル）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）（ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）、１，３，４，６－テトラキス（ブトキシメチル）グリコールウリル、１，３，４，６－テトラキス（ヒドロキシメチル）グリコールウリル、１，３－ビス（ヒドロキシメチル）尿素、１，１，３，３－テトラキス（ブトキシメチル）尿素及び１，１，３，３－テトラキス（メトキシメチル）尿素などが挙げられる。

[0047] また、架橋剤は、国際公開第２０１７／１８７９６９号公報に記載の、窒素原子と結合する下記式（１ｄ）で表される置換基を１分子中に２～６つ有する含窒素化合物であってもよい。

[0048] [化11]



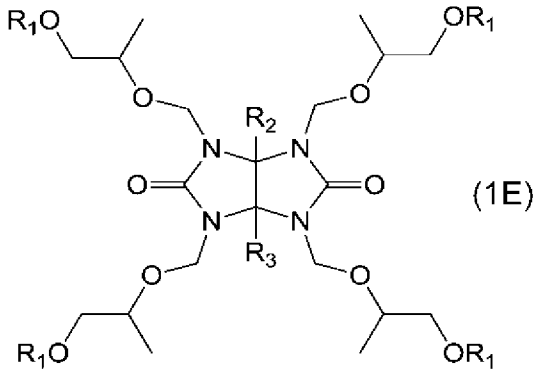
(1d)

（式（１ｄ）中、R_1はメチル基又はエチル基を表す。＊は窒素原子と結合す

る結合手を表す。）

[0049] 前記式（１ｄ）で表される置換基を１分子中に２～６つ有する含窒素化合物は下記式（１Ｅ）で表されるグリコールウリル誘導体であってよい。

[0050] [化12]



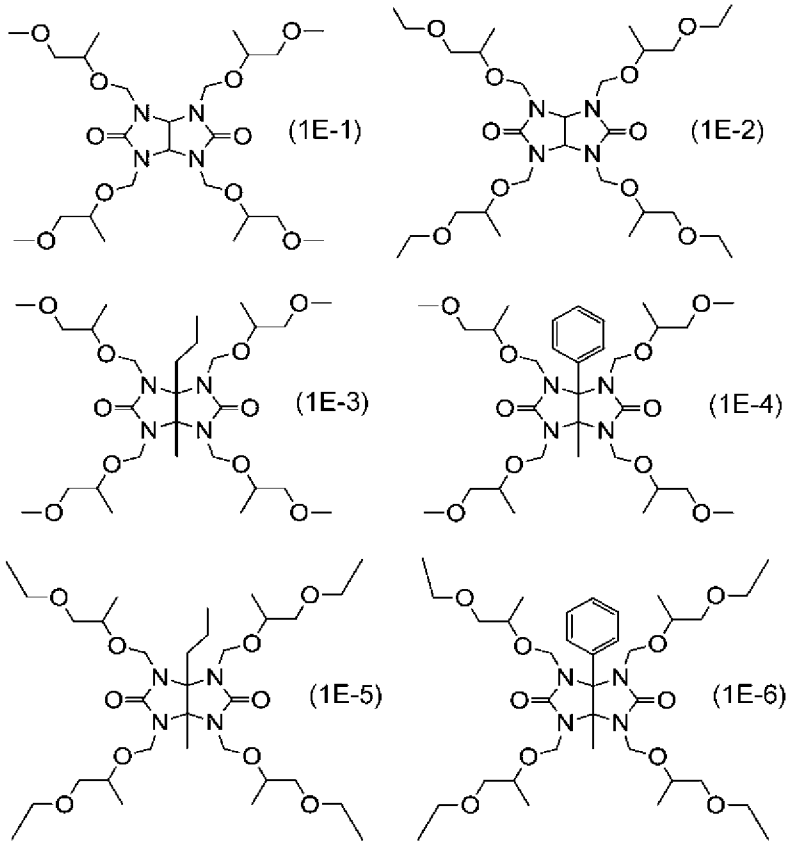
(1E)

（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。）

[0051] 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。

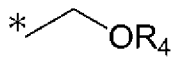
[0052]

[化13]

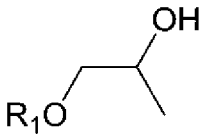


[0053] 前記式（１ｄ）で表される置換基を１分子中に２～６つ有する含窒素化合物は、窒素原子と結合する下記式（２ｄ）で表される置換基を１分子中に２～６つ有する含窒素化合物と下記式（３ｄ）で表される少なくとも１種の化合物とを反応させることで得られる。

[0054] [化14]



(2d)



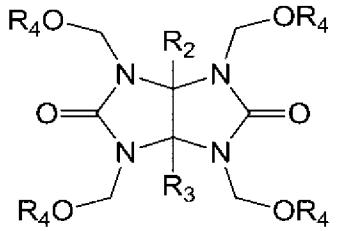
(3d)

（式（２ｄ）及び式（３ｄ）中、R_1はメチル基又はエチル基を表し、R_4は炭素原子数１～４のアルキル基を表す。＊は窒素原子と結合する結合手を表す。）

[0055] 前記式（１Ｅ）で表されるグリコールウリル誘導体は、下記式（２Ｅ）で表されるグリコールウリル誘導体と前記式（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により得られる。

[0056] 前記式（２ｄ）で表される置換基を１分子中に２～６つ有する含窒素化合物は、例えば、下記式（２Ｅ）で表されるグリコールウリル誘導体である。

[0057] [化15]

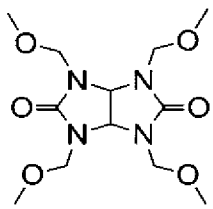


(2E)

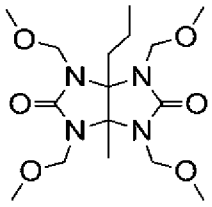
（式（２Ｅ）中、R_2及びR_3はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数１～４のアルキル基、又はフェニル基を表し、R_4はそれぞれ独立に炭素原子数１～４のアルキル基を表す。）

[0058] 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。

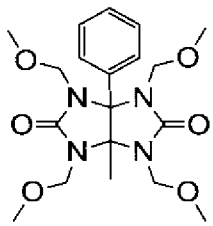
[0059] [化16]



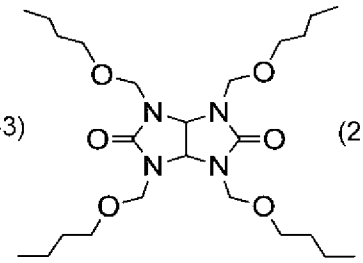
(2E-1)



(2E-2)

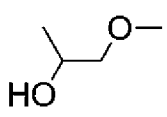


(2E-3)

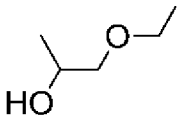


(2E-4)

[化17]



(3d-1)

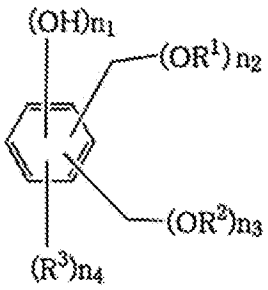


(3d-2)

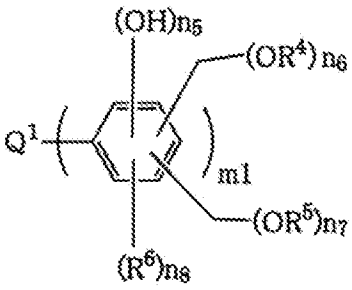
[0060] 前記窒素原子と結合する式（１ｄ）で表される置換基を１分子中に２～６つ有する含窒素化合物に係る内容については、ＷＯ２０１７／１８７９６９号公報の全開示が本願に援用される。

[0061] また、上記架橋剤は、国際公開２０１４／２０８５４２号公報に記載の、下記式（Ｇ－１）又は式（Ｇ－２）で表される架橋性化合物であってもよい。

[0062] [化18]



式(G－1)



式(G－2)

（式中、Q^1は単結合又はｍ１価の有機基を示し、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のアルキル基を示し、R^2及びR^5はそれぞれ水素原子又はメチル基を示し、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。

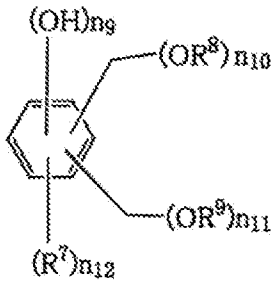
ｎ１は１≦ｎ１≦３の整数、ｎ２は２≦ｎ２≦５の整数、ｎ３は０≦ｎ３≦３の整数、ｎ４は０≦ｎ４≦３の整数、３≦（ｎ１＋ｎ２＋ｎ３＋ｎ４）≦６の整数を示す。

ｎ５は１≦ｎ５≦３の整数、ｎ６は１≦ｎ６≦４の整数、ｎ７は０≦ｎ７≦３の整数、ｎ８は０≦ｎ８≦３の整数、２≦（ｎ５＋ｎ６＋ｎ７＋ｎ８）≦５の整数を示す。

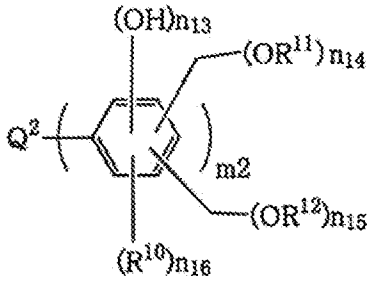
ｍ１は２乃至１０の整数を示す。）

[0063] 上記式（Ｇ－１）又は式（Ｇ－２）で示される架橋性化合物は、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。

[0064] [化19]



式(G－3)



式(G－4)

（式中、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し、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。

ｎ９は１≦ｎ９≦３の整数、ｎ１０は２≦ｎ１０≦５の整数、ｎ１１は０≦ｎ１１≦３の整数、ｎ１２は０≦ｎ１２≦３の整数、３≦（ｎ９＋ｎ１０＋ｎ１１＋ｎ１２）≦６の整数を示す。

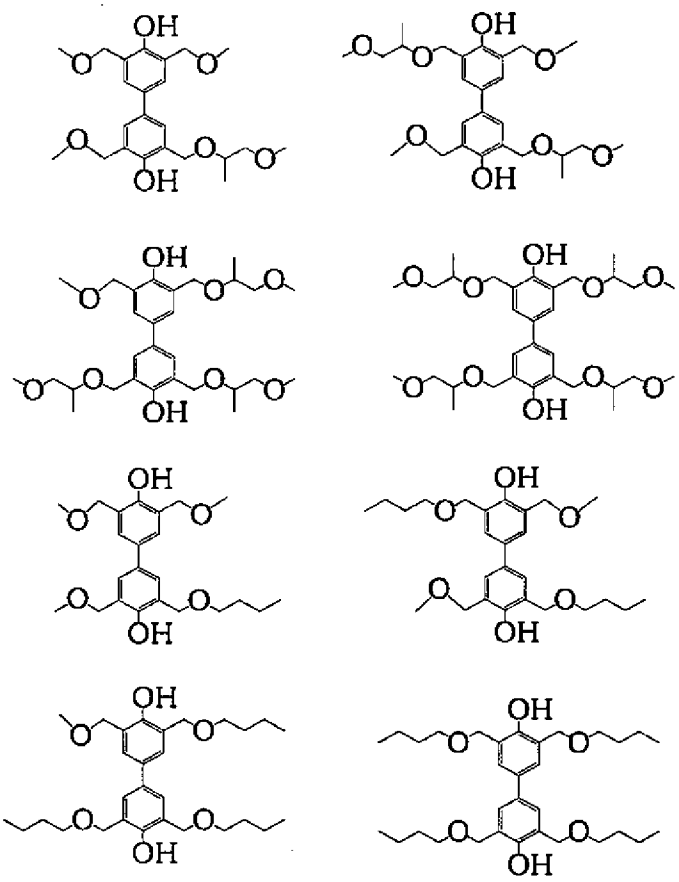
ｎ１３は１≦ｎ１３≦３の整数、ｎ１４は１≦ｎ１４≦４の整数、ｎ１５は０≦ｎ１５≦３の整数、ｎ１６は０≦ｎ１６≦３の整数、２≦（ｎ１３＋ｎ１４＋ｎ１５＋ｎ１６）≦５の整数を示す。

ｍ２は２乃至１０の整数を示す。）

[0065] 上記式（Ｇ－１）及び式（Ｇ－２）で示される化合物は例えば以下に例示することができる。

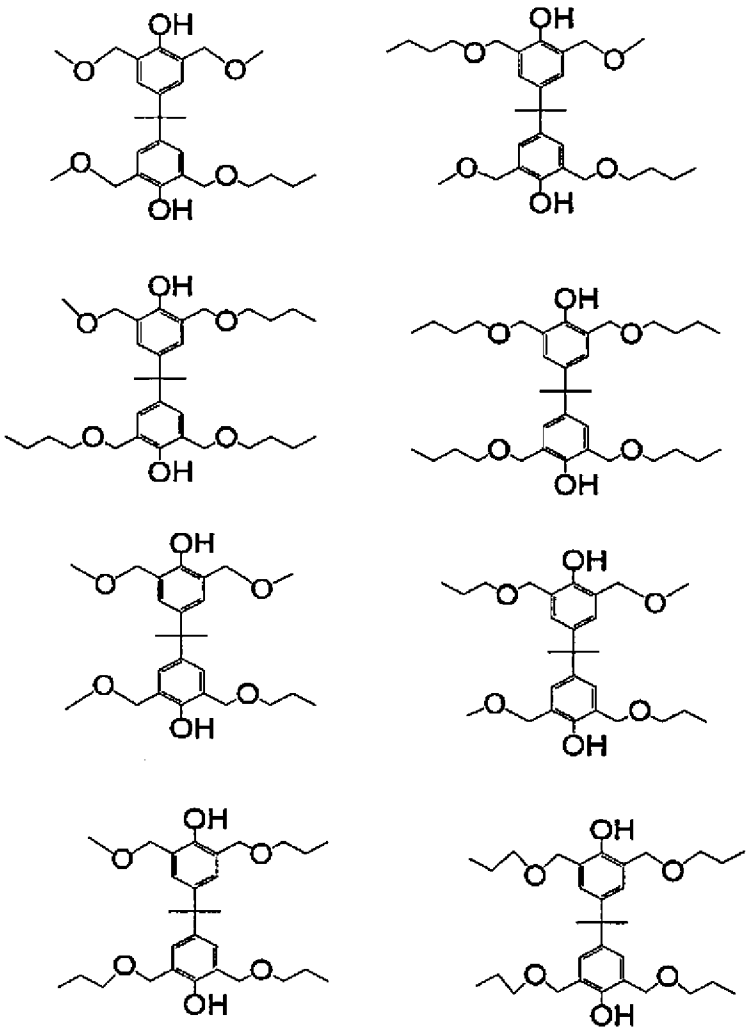
[0066]

[化20]



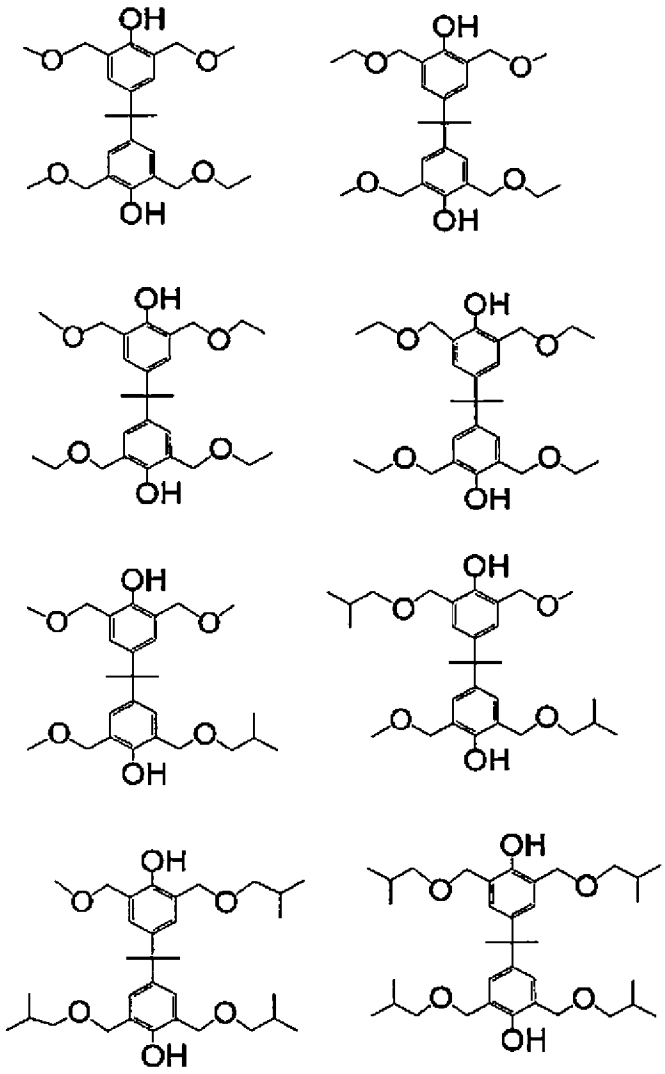
[0067]

[化21]



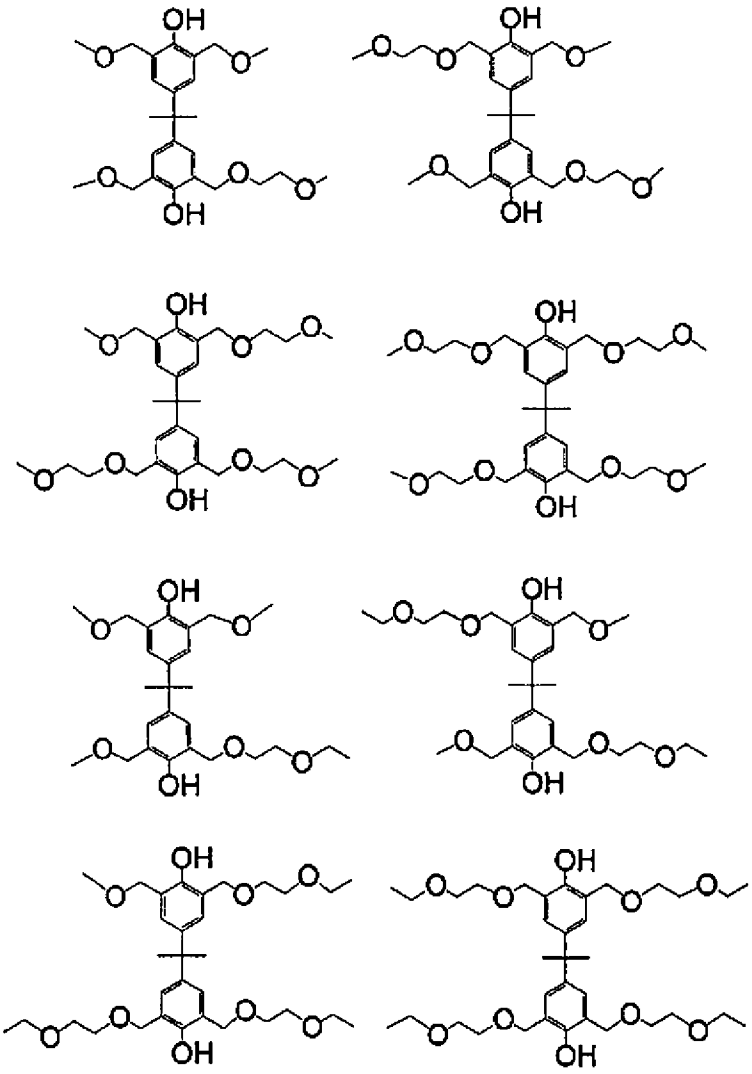
[0068]

[化22]



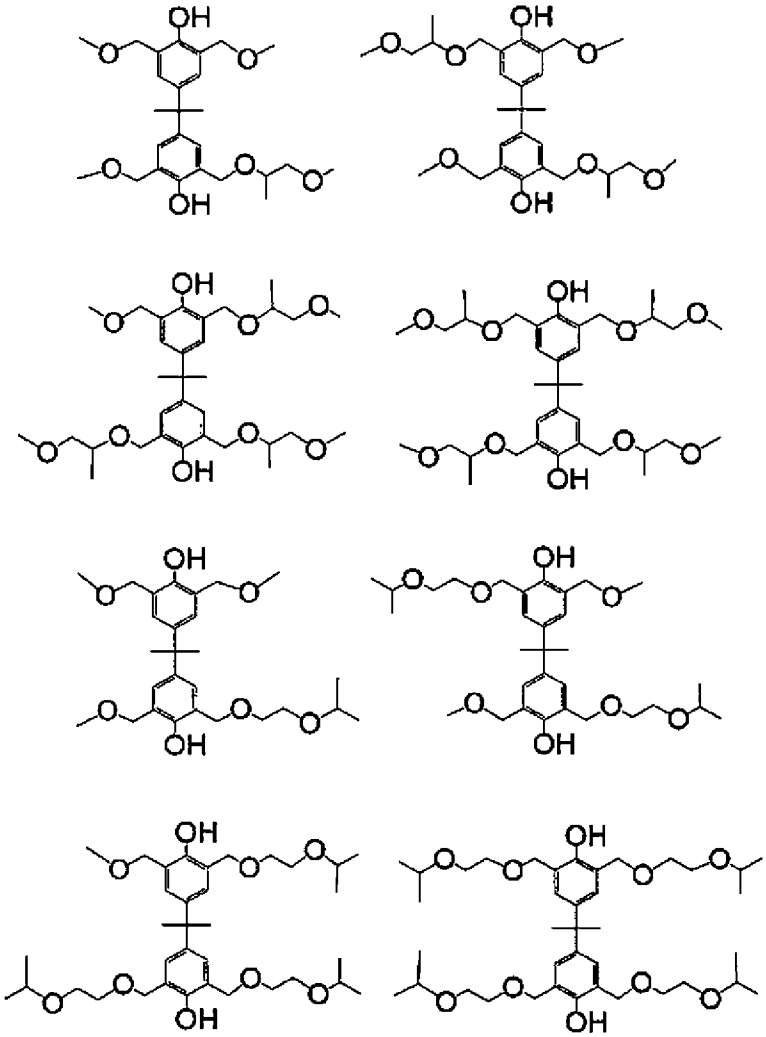
[0069]

[化23]



[0070]

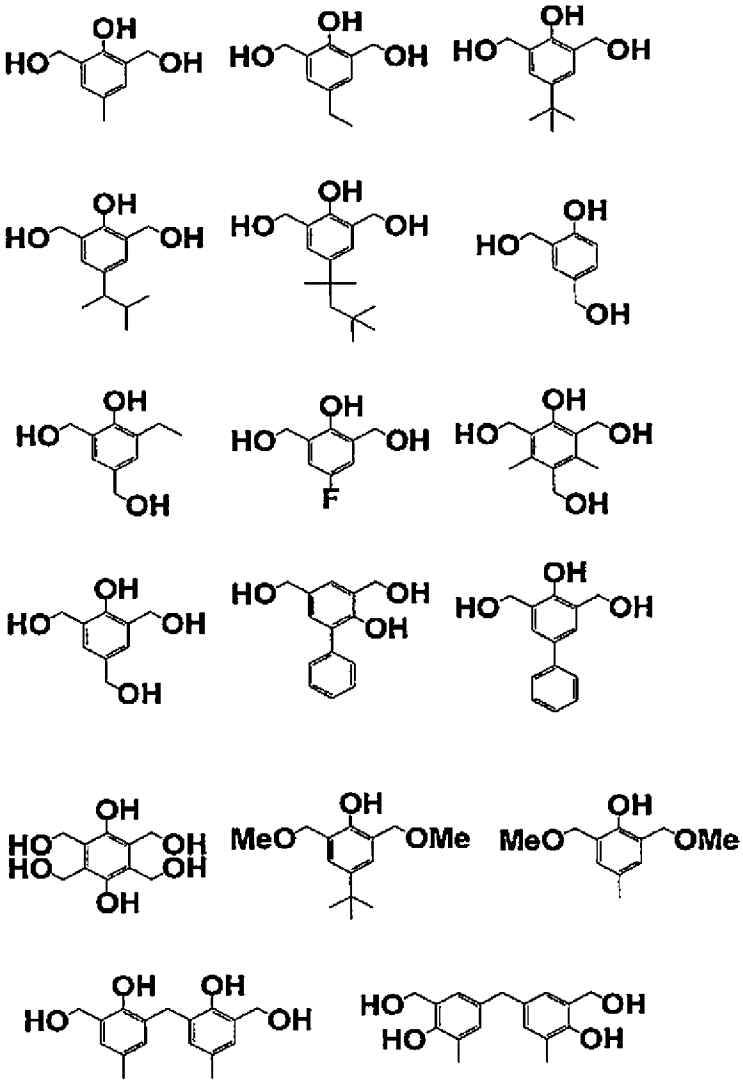
[化24]



[0071] 式（Ｇ－３）及び式（Ｇ－４）で示される化合物は例えば以下に例示することができる。

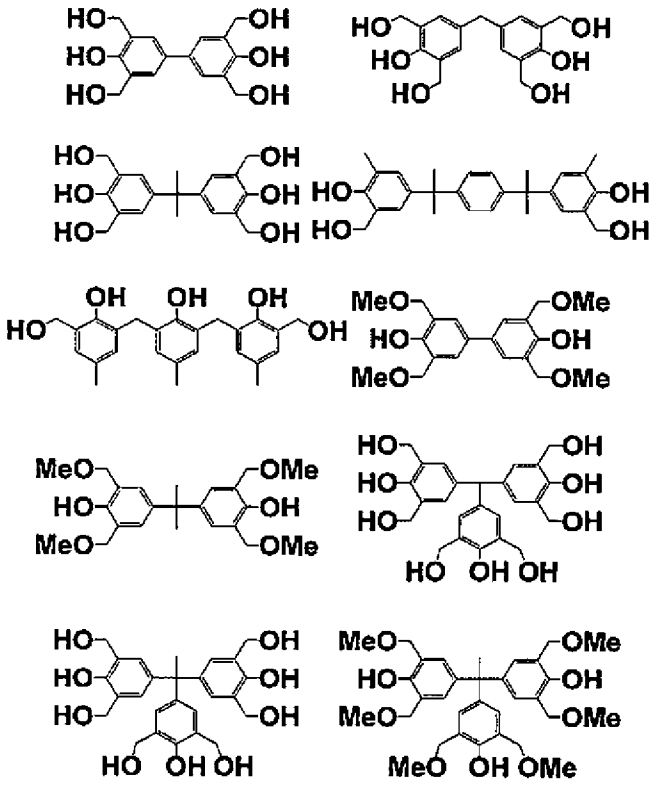
[0072]

[化25]



[0073]

[化26]



式中、Ｍｅはメチル基を表す。

[0074] 国際公開２０１４／２０８５４２号公報の全開示は本願に援用される。

[0075] 前記架橋剤が使用される場合、レジスト下層膜形成用組成物における当該架橋剤の含有割合は、ポリマーに対し、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。

[0076] ＜硬化触媒＞

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。

[0077] 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] 硬化触媒が使用される場合、当該硬化触媒の含有割合は、架橋剤に対し、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] ＜溶剤＞

溶剤としては、一般的に半導体リソグラフィー工程用薬液に用いられる有機溶剤が好ましい。具体的には、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、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、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、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、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、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、及びＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミドが挙げられる。これらの溶剤は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0085] これらの溶剤の中で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、乳酸エチル、乳酸ブチル、及

びシクロヘキサノンが好ましい。特にプロピレングリコールモノメチルエーテル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましい。

[0086] ＜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。

[0087] 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（旭硝子（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、特に制限されないが、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。

[0088] レジスト下層膜形成用組成物が含む膜構成成分、すなわち前記溶剤を除いた成分は、例えば、レジスト下層膜形成用組成物の０．０１質量％～１０質量％である。

[0089] （レジスト下層膜）

本発明のレジスト下層膜は、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。

[0090] 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。

[0091] 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。無機膜は、単層でもよいし、２層以上の多層でもよい。多層以上の場合、それぞれの層は、同種の無機膜であってもよいし、異種の無機膜であってもよい。

無機膜の厚みとしては、特に制限されない。

[0092] 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。

[0093] レジスト下層膜の膜厚としては、下限としては例えば１ｎｍ、２ｎｍ、３ｎｍ、５ｎｍ、１０ｎｍ、２０ｎｍ、３０ｎｍ、４０ｎｍ、５０ｎｍ、７０ｎｍ、８０ｎｍ、９０ｎｍ、１００ｎｍであり、上限としては例えば１０μｍ、８μｍ、５μｍ、３μｍ、２μｍ、１μｍ、９００ｎｍ、８００ｎｍ、７００ｎｍ、６００ｎｍ、５００ｎｍ、４００ｎｍ、３００ｎｍ、２００ｎｍである。

[0094] 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）

[0095]（半導体加工用基板）

本発明の半導体加工用基板は、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。

[0096]（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

[0097] 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

[0098] 通常、レジスト下層膜の上にレジスト膜が形成される。

レジスト膜の膜厚としては、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、レジスト膜の膜厚としては、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。

[0099] レジスト下層膜の上に、例えば、公知の方法で塗布、焼成して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。

光又は電子線としては、特に制限されないが、例えば、ｉ線（３６５ｎｍ）、ＫｒＦエキシマレーザー（２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー（１９３ｎｍ）、ＥＵＶ（極端紫外線；１３．５ｎｍ）、ＥＢ（電子線）が挙げられる。

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。

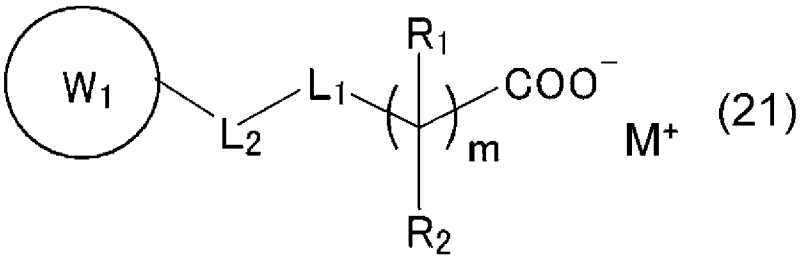
[0100] また、ＷＯ２０１９／１８８５９５、ＷＯ２０１９／１８７８８１、ＷＯ２０１９／１８７８０３、ＷＯ２０１９／１６７７３７、ＷＯ２０１９／１６７７２５、ＷＯ２０１９／１８７４４５、ＷＯ２０１９／１６７４１９、ＷＯ２０１９／１２３８４２、ＷＯ２０１９／０５４２８２、ＷＯ２０１９／０５８９４５、ＷＯ２０１９／０５８８９０、ＷＯ２０１９／０３９２９０、ＷＯ２０１９／０４４２５９、ＷＯ２０１９／０４４２３１、ＷＯ２０１９／０２６５４９、ＷＯ２０１８／１９３９５４、ＷＯ２０１９／１７２０５４、ＷＯ２０１９／０２１９７５、ＷＯ２０１８／２３０３３４、ＷＯ２０１８／１９４１２３、特開２０１８－１８０５２５、ＷＯ２０１８／１９００８８、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。

[0101] 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。

[0102] 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（２１）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。

[0103] [化27]



一般式（２１）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。

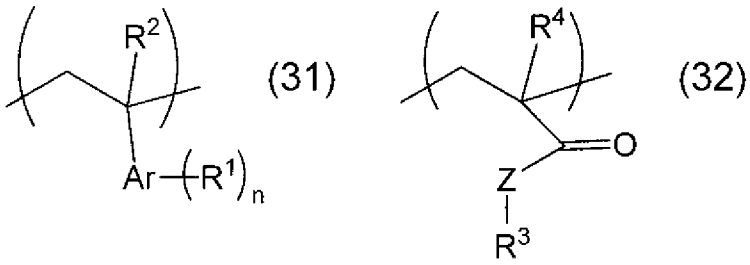
W_1は、置換基を有していてもよい環状有機基を表す。

M^+は、カチオンを表す。

[0104] 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。

[0105] 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。

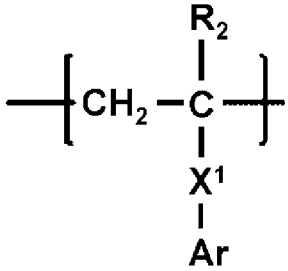
[0106] [化28]



（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。）

[0107] 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。

[0108] [化29]



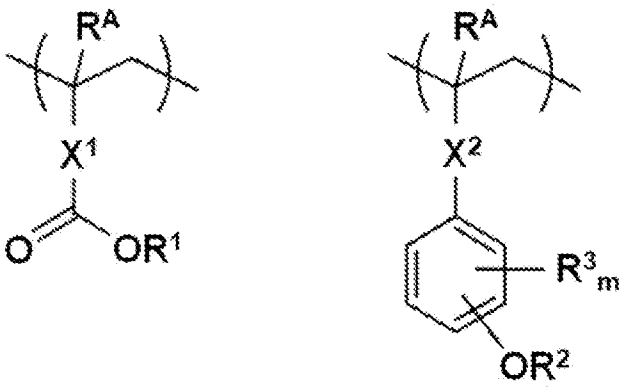
［式中、

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。］

[0109] レジスト膜としては、例えば、以下が挙げられる。

[0110] 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。

[0111] [化30]



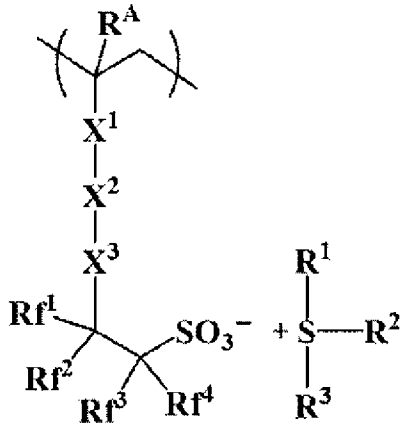
(a1) (a2)

（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。）

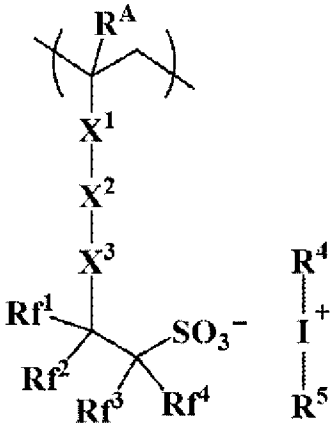
[0112] レジスト材料としては、例えば、以下が挙げられる。

[0113] 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。

[0114] [化31]



(b1)



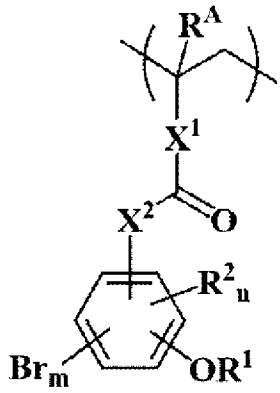
(b2)

（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。）

[0115] 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。

[0116] [化32]



(a)

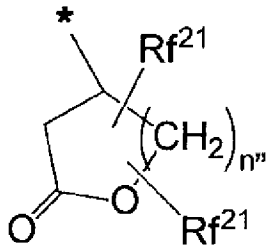
（式（ａ）中、R^Aは、水素原子又はメチル基である。R^1は、水素原子又は酸不安定基である。R^2は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素原子数１～６のアルキル基、又は臭素以外のハロゲン原子である。X^1は、単結合若しくはフェニレン基、又はエステル基若しくはラクトン環を含んでいてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素原子数１～１２のアルキレン基である。X^2は、－Ｏ－、－Ｏ－ＣＨ$_2$－又は－ＮＨ－である。ｍは、１～４の整数である。ｕは、０～３の整数である。ただし、ｍ＋ｕは、１～４の整数である。）

[0117] 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。

[0118] [化33]

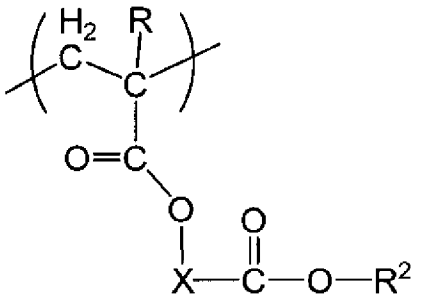


(f2-r-1)

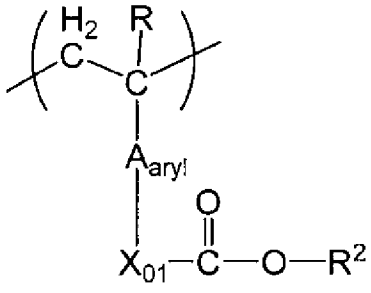
［式（ｆ２－ｒ－１）中、Ｒｆ^{21}は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基、ヒドロキシアルキル基又はシアノ基である。ｎ”は、０～２の整数である。＊は結合手である。］

[0119] 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。

[0120] [化34]



(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。］

[0121] 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。

[0122] 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。

[0123] 無機オキソ／ヒドロキソベースの組成物。

[0124] 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、$0<z\leqq2$および$0<(z+x)\leqq4$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。

[0125] 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。

[0126] 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。

[0127] 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。

露光量及び電子線の照射エネルギーとしては、特に制限されない。

[0128] 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。

[0129] 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。

[0130] 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。

ドライエッチングに用いるエッチングガスとしては、例えば、CHF_3、CF_4、C_2F_6、C_3F_8、SF_6等のフッ素系ガス；Cl_2、BCl_3等の塩素系ガス；O_2、O_3、H_2O等の酸素系ガス；H_2、NH_3、CO、CO_2、CH_4、C_2H_2、C_2H_4、C_2H_6、C_3H_4、C_3H_6、C_3H_8、HF、HI、HBr、HCl、NO、NH_3、BCl_3等の還元性ガス；He、N_2、Ar等の不活性ガスなどが挙げられる。これらのガスは１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

例えば、特開平１１－１３５４７６号公報には、有機の反射防止膜を、O_2（酸素）ガスとハロゲン系ガスとの混合ガスを用いてエッチング加工する技術が提案されている。

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、半導体装置が製造できる。

実施例

[0131] 以下、本発明について実施例を挙げて詳述するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0132] ＜分子量の測定＞

本明細書の下記合成例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：Ｓｈｏｄｅｘ　ＫＦ８０３Ｌ、Ｓｈｏｄｅｘ　ＫＦ８０２、Ｓｈｏｄｅｘ　ＫＦ８０１〔登録商標〕（昭和電工（株））

・カラム温度：４０℃

・溶媒：ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）

・流量：１．０ｍｌ／分

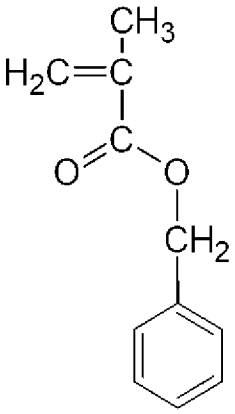
・標準試料：ポリスチレン（東ソー（株）製）

[0133] ＜略号の説明＞

化合物の略号の以下の意味である。

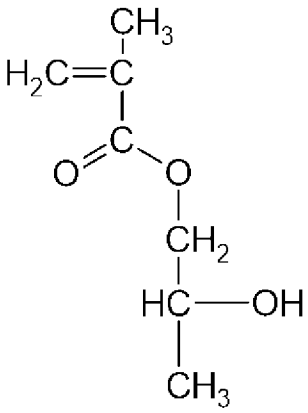
・ＢｚＭＡ：ベンジルメタクリレート（下記構造）

[化35]



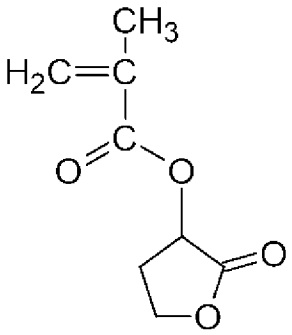
[0134] ・ＨＰＭＡ：２－ヒドロキシプロピルメタクリレート（下記構造）

[化36]



[0135] ・ＧＢＬＭＡ：γ－ブチロラクトンメタクリレート（下記構造）

[化37]



[0136] ・ＰＧＭＥ：プロピレングリコールモノメチルエーテル

[0137] ＜合成例１：　ＢｚＭＡ／ＨＰＭＡ／ＧＢＬＭＡ＝２５／４７／２８（ｗｔ％）＞

反応容器中で、ベンジルメタクリレート０．６８ｋｇ、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート０．６６ｋｇ及びγ－ブチロラクトンメタクリレート０．６６ｋｇをＰＧＭＥ７．０ｋｇに溶解させ、加熱撹拌しながら８０℃に昇温した。ＰＧＭＥ１．０ｋｇに溶解させたアゾビスイソブチロニトリル０．０２ｋｇを窒素加圧下で１時間かけて反応容器に滴下し、その後２４時間反応させた。反応後冷却して、固形分２０質量％のポリマー溶液を得た。

得られたポリマーの組成比は、ＢｚＭＡ／ＨＰＭＡ／ＧＢＬＭＡ＝２５／４７／２８（ｗｔ％）である。

得られたポリマーの重量平均分子量は８９，０００、数平均分子量は３０，０００であった。

[0138] ＜合成例２：　ＢｚＭＡ／ＨＰＭＡ／ＧＢＬＭＡ＝２５／４７／２８（ｗｔ％）＞

ＢｚＭＡ、ＨＰＭＡ、及びＧＢＬＭＡをモノマーとして用い、国際公開第２０１２／０５３４３４号パンフレットの参考例Ｂ－３及び実施例Ｂ－３を参考にして重合を行い、固形分２０質量％のポリマー溶液を得た。

得られたポリマーの組成比は、ＢｚＭＡ／ＨＰＭＡ／ＧＢＬＭＡ＝２５／４７／２８（ｗｔ％）である。

得られたポリマー溶液の重量平均分子量は１０，５００、数平均分子量は

５，３００であった。

[0139] ＜比較例１＞

前記合成例１で得たポリマー７．７ｋｇを含有する溶液３８．０ｋｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ株式会社、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）１．８８５ｋｇ及びピリジニウム－ｐ－トルエンスルホナート０．１１８ｋｇを混合した。得られた混合物を、プロピレングリコールモノメチルエーテル４４０．６７ｋｇ及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート５２．８３ｋｇに溶解させ溶液とし、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0140] ＜実施例１＞

前記合成例２で得たポリマー３．０ｋｇを含有する溶液１５．２ｋｇに、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ株式会社、商品名：ＰＯＷＤＥＲＬＩＮＫ〔登録商標〕１１７４）０．７２９ｋｇ及びピリジニウム－ｐ－トルエンスルホナート０．０４５５ｋｇを混合した。得られた混合物を、プロピレングリコールモノメチルエーテル１８８．２５ｋｇ及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート２２．０５ｋｇに溶解させ溶液とし、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0141] ＜ＤＬＳ評価＞

前記合成例１及び合成例２で得た各ポリマー溶液の動的光散乱測定を行った。

動的光散乱測定は、ダイナミック光散乱光度計ＤＬＳ－８０００Ａｒ（大塚電子社製）を用いて行った。入射光としてＨｅ－Ｎｅレーザ（光波長６３３ｎｍ）を用いて、散乱角９０°で測定し、自己相関関数を求めた。得られた自己相関関数に対して、上記測定機器に付属の解析プログラムを用いて、キュムラント法解析により平均粒径、及び多分散指数を求めた。粒径分布解析はＣｏｎｔｉｎ法で行った。結果を表１に示した。

[0142] 表１に示すとおり、合成例２で得たポリマー溶液を用いた場合、合成例１の場合と比較して、平均粒径、及び多分散指数が小さくなることが確認され

た。

図１Ａ～図１Ｃに、合成例１のサンプル１ｓｔ、２ｎｄ、及び３ｒｄの粒径分布をそれぞれ示す。

図２Ａ～図２Ｃに、合成例２のサンプル１ｓｔ、２ｎｄ、及び３ｒｄの粒径分布をそれぞれ示す。

なお、図１Ａ～図１Ｃ、及び図２Ａ～図２Ｃにおける「ｆ（ｌｓ）％」は、散乱強度分布を表す。右側の縦軸（第２軸）は、散乱強度分布の積算値を表す。

図１Ａ～図１Ｃ、図２Ａ～図２Ｃに示すとおり、粒径分布を比較しても合成例２の方が大きい粒径の分布が著しく少ないことが確認された。

[0143] [表1]

サンプル		平均粒径(nm)	多分散指数	ピーク数	3サンプルの平均粒径の算術平均値(nm)
合成例1	1st	158.8	0.319	3	158.1
	2nd	157.8	0.321	3	
	3rd	157.8	0.318	3	
合成例2	1st	9.3	0.185	2	9.1
	2nd	9.0	0.225	2	
	3rd	9.1	0.212	2	

[0144] ＜Ｅｔｃｈｉｎｇ　ｄｅｆｅｃｔ評価＞

Ｅｔｃｈｉｎｇ　ｄｅｆｅｃｔ評価は次のように実施した。前記比較例１及び実施例１で得た各レジスト下層膜形成用組成物を、それぞれスピナーにより、Ｅｔｃｈｉｎｇ　ｄｅｆｅｃｔ評価基板（Ｐｏｌｙ　Ｓｉ：１５０ｎｍ／SiO_2：８０ｎｍ／Ｓｉ）上に塗布した。

ホットプレート上で、２０５℃で１分間加熱し、レジスト下層膜（膜厚５５ｎｍ）を形成した。

この膜にＬａｍ製Ｅｔｃｈｉｎｇ装置で、塩素系の混合ガスを用いＥｔｃｈｉｎｇを行った。その後、Ｄｅｆｅｃｔ　検査装置（ＫＬＡ－Ｔｅｎｃｏｒ　社製：商品名　ＳＰ１－ＤＬＳ）を用い、Ｅｔｃｈｉｎｇ後のＤｅｆｅｃｔ数（１１０ｎｍ　ｕｐ：８１ｃｍ^{2}当たり）を確認した。結果を表２に示

した。

[0145] 表２に示すとおり、実施例１のサンプルの場合、比較例１のサンプルと比較して、Ｃｏｎｅ　ｄｅｆｅｃｔ数（微小な粒状のエッチング残渣の数）が少なくなることが確認された。

[0146] [表2]

	Cone defect数
比較例1	2575
実施例1	463

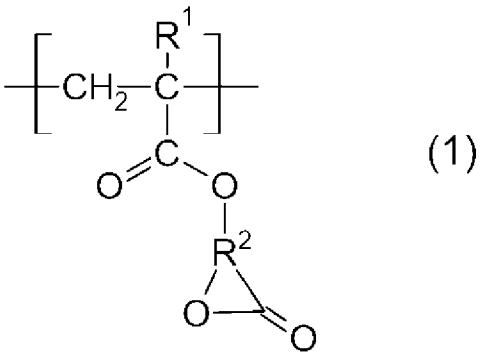
請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される繰り返し単位（１）及び前記繰り返し単位（１）以外の繰り返し単位（２）を有するポリマーと、溶剤とを含有し、

前記ポリマーを含むポリマー溶液における前記ポリマーの平均粒径が、５０ｎｍ以下である、

レジスト下層膜形成用組成物。

[化1]

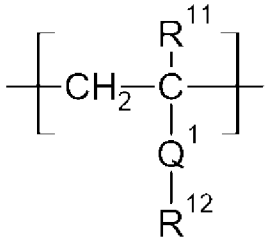


(1)

（式（１）中、Ｒ[1]は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、Ｒ[2]は、炭素原子数３～６の３価の炭化水素基を表す。ただし、Ｒ[2]を含むラクトン構造は、５員環又は６員環である。）

[請求項2] 前記繰り返し単位（２）が、下記式（２Ａ）で表される繰り返し単位（２Ａ）を含む、請求項１に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化2]

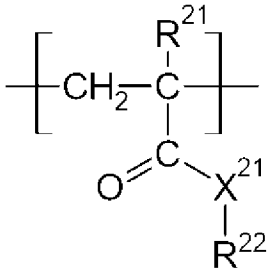


(2A)

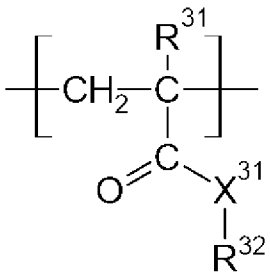
（式（２Ａ）中、Ｒ[11]は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、Ｑ[1]は、単結合、又は２価の連結基を表し、Ｒ[12]は、水素原子、又は１価の有機基を表す。）

[請求項3] 前記繰り返し単位（２）が、下記式（２Ａ－１）で表される繰り返し単位（２Ａ－１）及び下記式（２Ａ－２）で表される繰り返し単位（２Ａ－２）を含む、請求項１に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化3]



(2A-1)



(2A-2)

（式（２Ａ－１）中、X^{21}は、－Ｏ－又は－Ｎ（－Ｒ）－（Ｒは、水素原子又は炭素原子数１～４のアルキル基を表す。）を表す。R^{21}は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、R^{22}は、置換若しくは非置換の炭素原子数１～１０のアルキル基を表す。

式（２Ａ－２）中、X^{31}は、－Ｏ－又は－Ｎ（－Ｒ）－（Ｒは、水素原子又は炭素原子数１～４のアルキル基を表す。）を表す。R^{31}は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、R^{32}は、置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換の炭素環式芳香族基、又は置換若しくは非置換のヘテロ環式芳香族基を表す。）

[請求項4] 前記ポリマーにおいて、全繰り返し単位に対する前記繰り返し単位（１）の重量割合が、１～７５重量％であり、

前記ポリマーにおいて、全繰り返し単位に対する前記繰り返し単位（２Ａ－１）及び前記繰り返し単位（２Ａ－２）の合計の重量割合が

、２５～９９重量％である、

請求項３に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項5] 前記ポリマーの重量平均分子量が、５０，０００以下である、請求項１に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項6] 更に、架橋剤を含有する、請求項１に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項7] 更に、硬化触媒を含有する、請求項１に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項8] 請求項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の硬化物である、レジスト下層膜。

[請求項9] 半導体基板と、

請求項８に記載のレジスト下層膜と、

を備える半導体加工用基板。

[請求項10] 半導体基板の上に、請求項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11] 半導体基板の上に、請求項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、

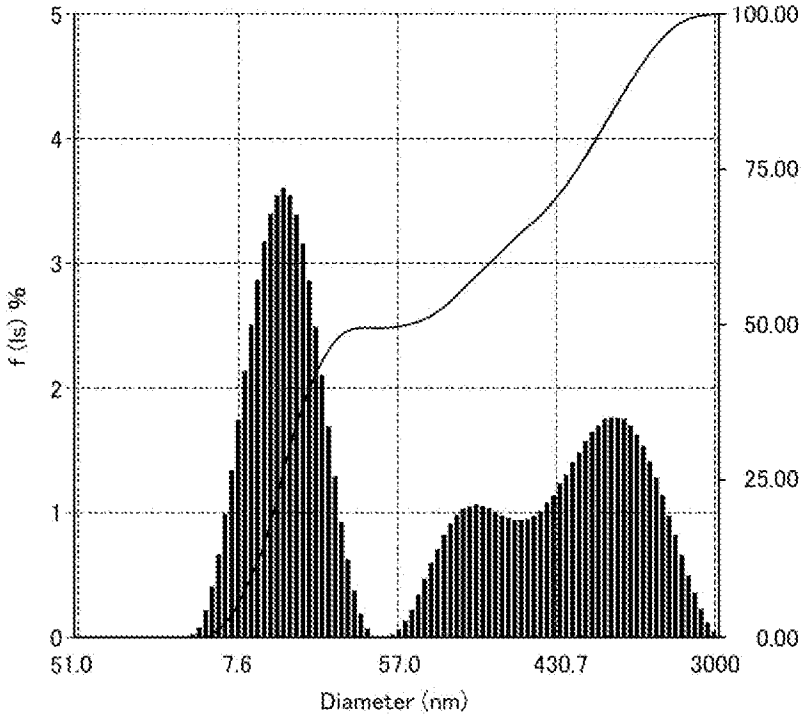
前記レジスト下層膜の上に、レジスト膜を形成する工程と、

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、

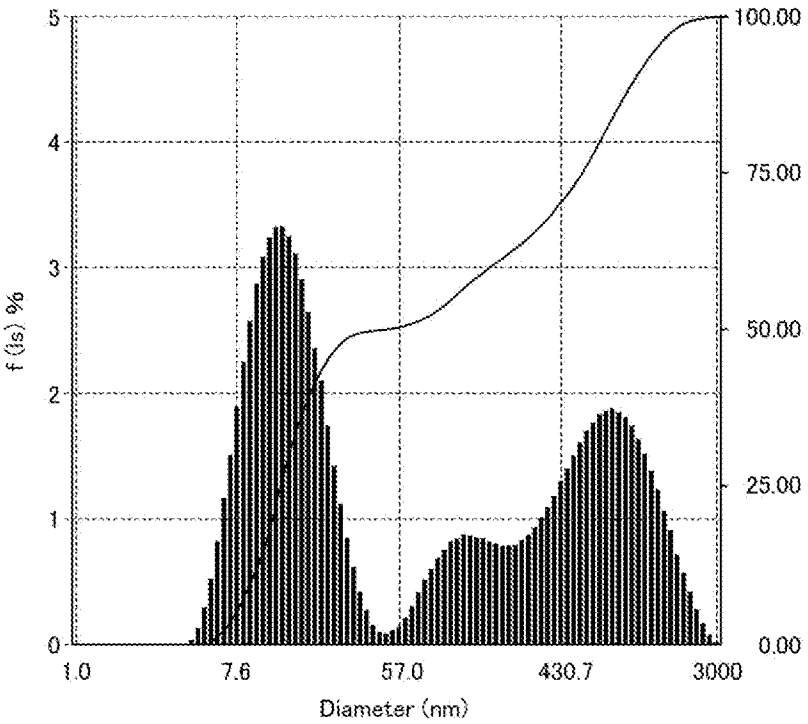
前記レジストパターンをマスクに用い、前記レジスト下層膜をエッチングする工程と、

を含む、パターン形成方法。

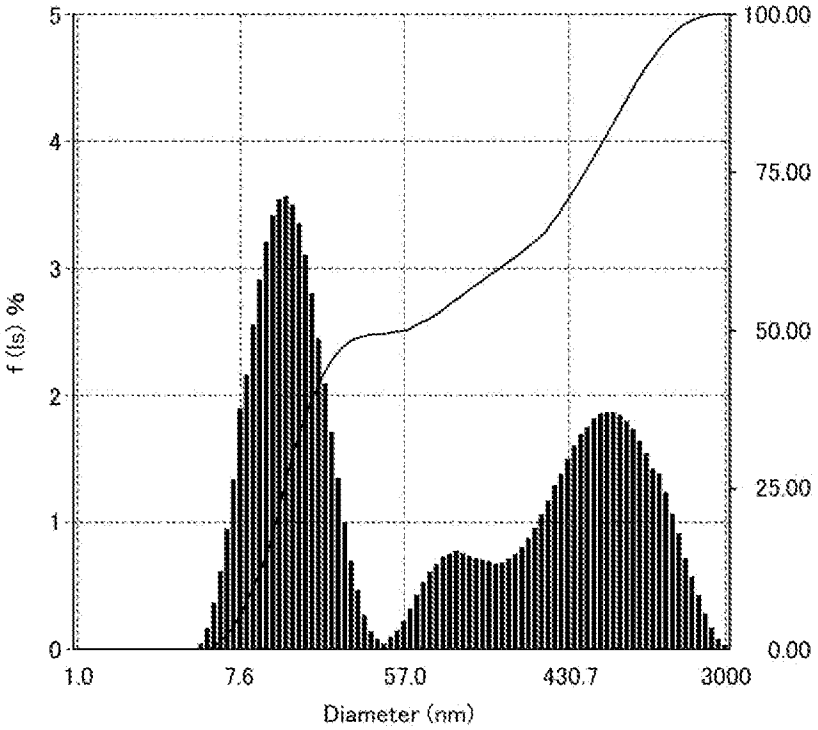
[図1A]


f (ls) %
Diameter (nm)
51.0
7.6
57.0
430.7
3000
0.00
25.00
50.00
75.00
100.00

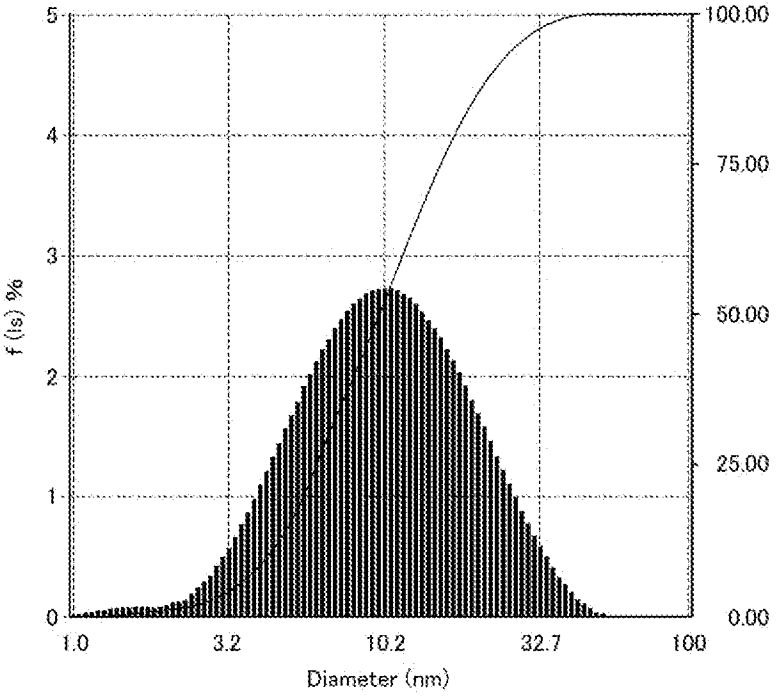
[図1B]


f (ls) %
Diameter (nm)
1.0
7.6
57.0
430.7
3000
0.00
25.00
50.00
75.00
100.00

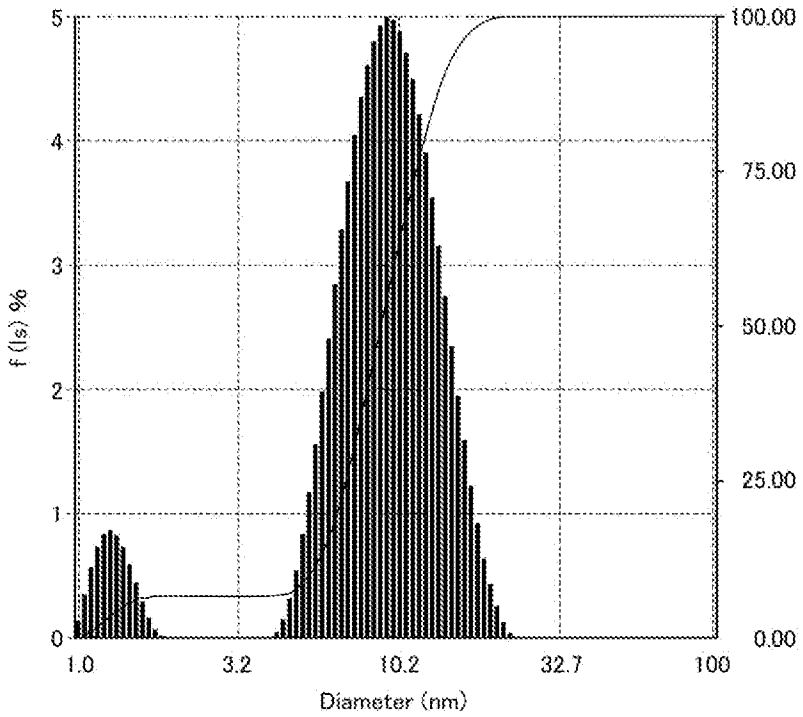
[図1C]


f (ls) %
Diameter (nm)
1.0
7.6
57.0
430.7
3000
0.00
25.00
50.00
75.00
100.00

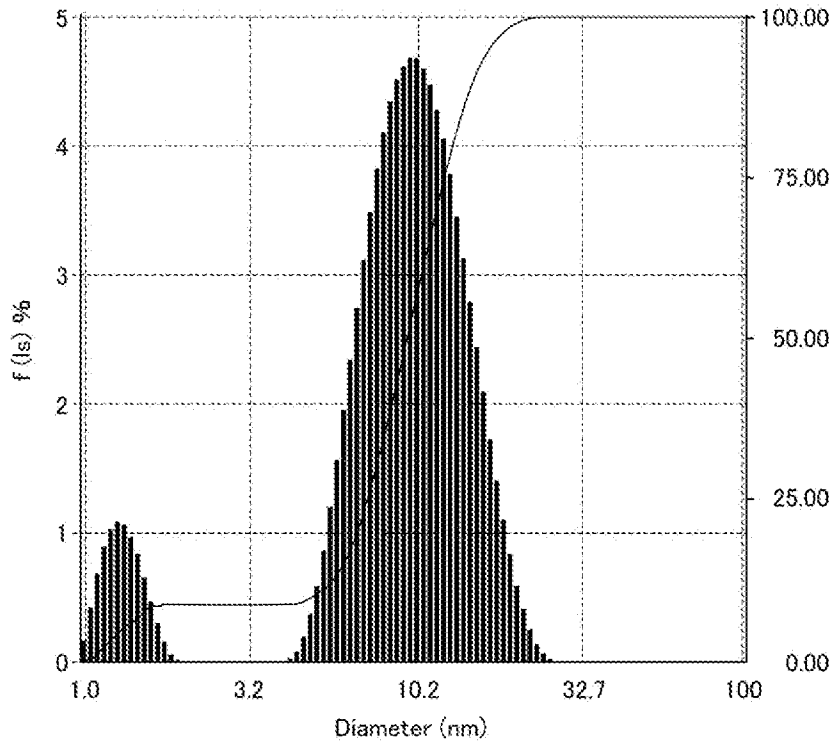
[図2A]


f (ls) %
Diameter (nm)
1.0
3.2
10.2
32.7
100
0.00
25.00
50.00
75.00
100.00

[図2B]


f (Is) %
Diameter (nm)
1.0
3.2
10.2
32.7
100
0.00
25.00
50.00
75.00
100.00

[図2C]


f (Is) %
Diameter (nm)
1.0
3.2
10.2
32.7
100
0.00
25.00
50.00
75.00
100.00

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/015845

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/11(2006.01)i; ***G03F 7/20***(2006.01)i; ***G03F 7/26***(2006.01)i
FI: G03F7/11 503; G03F7/26 511; G03F7/20 521; G03F7/20 501

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; G03F7/26

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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 2008/047715 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 24 April 2008 (2008-04-24) claims, examples	1-11
X	WO 2015/146443 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 01 October 2015 (2015-10-01) claims, examples	1-11

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"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
07 June 2023	**20 June 2023**
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/JP2023/015845

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2008/047715 A1	24 April 2008	US 2010/0022089 A1 claims, examples EP 2085823 A1 KR 10-2009-0082191 A CN 101523292 A TW 200834245 A	
WO 2015/146443 A1	01 October 2015	US 2017/0108777 A1 claims, examples CN 106133606 A KR 10-2016-0138397 A TW 201602140 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/015845

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; G03F 7/26(2006.01)i
FI: G03F7/11 503; G03F7/26 511; G03F7/20 521; G03F7/20 501

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; G03F7/26

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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 2008/047715 A1 (日産化学工業株式会社) 24.04.2008 (2008-04-24) 請求の範囲，実施例	1-11
X	WO 2015/146443 A1 (日産化学工業株式会社) 01.10.2015 (2015-10-01) 請求の範囲，実施例	1-11

☐ 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
“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
07.06.2023	20.06.2023

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）
高橋　純平 2C 5706
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/JP2023/015845

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2008/047715 A1	24.04.2008	US 2010/0022089 A1 Claims, Examples EP 2085823 A1 KR 10-2009-0082191 A CN 101523292 A TW 200834245 A	
WO 2015/146443 A1	01.10.2015	US 2017/0108777 A1 Claims, Examples CN 106133606 A KR 10-2016-0138397 A TW 201602140 A	