

(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
2022年4月14日(14.04.2022)



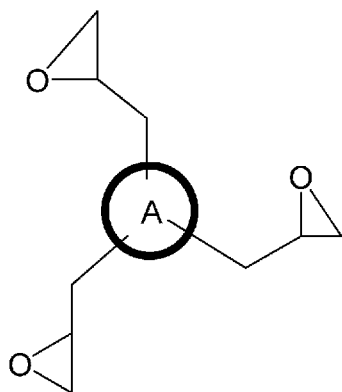
(10) 国際公開番号

WO 2022/075339 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/14 (2006.01) *G03F 7/26* (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/036900
- (22) 国際出願日: 2021年10月6日(06.10.2021)
- (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 2020-169864 2020年10月7日(07.10.2020) JP
- (71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 清水 祥(SHIMIZU Shou); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 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: 特許業務法人 津国, 外 (TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町5-3-1 麹町ビジネスセンター 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: RESIST UNDERLAYER FILM-FORMING COMPOSITION CONTAINING REACTION PRODUCT OF TRIFUNCTIONAL COMPOUND

(54) 発明の名称: 3官能化合物の反応生成物を含むレジスト下層膜形成組成物



(57) Abstract: The present invention provides: a composition for forming a resist underlayer film that enables formation of a desired resist pattern; and a method for producing a resist pattern and a method for producing a semiconductor device, which each use said resist underlayer film-forming composition. This resist underlayer film-forming composition contains a reaction product obtained from: a compound (A) that is dissolved in a solvent and that is represented by formula (1) (in formula (1), A represents an organic group including an aliphatic ring, an aromatic ring, or a heterocyclic ring); a compound (B) having two functional groups that are reactive with respect to an epoxy group; and a compound (C) having one functional group that is reactive with respect to an epoxy group.

(57) 要約: 所望のレジストパターンを形成できるレジスト下層膜を形成するための組成物、及び該レジスト下層膜形成組成物を用いたレジストパターン製造方法、半導体装置の製造方法を提供する。溶剤中に溶解した下記式(1)(式(1)中、Aは脂肪族環、芳香族環又は複素環を含む有機基を表す)で表される化合物(A)と、エポキシ基と反応性を有する2つの官能基を有する化合物(B)と、エポキシ基と反応性を有する1つの官能基を有する化合物(C)との反応生成物を含む、レジスト下層膜形成組成物、である。

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

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

3 官能化合物の反応生成物を含むレジスト下層膜形成組成物

技術分野

[0001] 本発明は、半導体製造におけるリソグラフィープロセスにおいて、特に最先端（ArF、EUV、EB等）のリソグラフィープロセスに用いられる組成物に関する。また、前記レジスト下層膜を適用したレジストパターン付き基板の製造方法、及び半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から半導体装置の製造において、レジスト組成物を用いたリソグラフィによる微細加工が行われている。前記微細加工は、シリコンウエハ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、ジスルフィド構造を有するレジスト下層膜形成組成物が開示されている。特許文献2には、リソグラフィ用反射防止膜形成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2019/151471号公報

特許文献2：国際公開02/086624号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] レジスト下層膜に要求される特性としては、例えば、上層に形成されるレジスト膜とのインターミキシングが起こらないこと（レジスト溶剤に不溶であること）、レジスト膜に比べてドライエッチング速度が速いことが挙げられる。
- [0006] EUV露光を伴うリソグラフィーの場合、形成されるレジストパターンの線幅は32nm以下となり、EUV露光用のレジスト下層膜は、従来よりも膜厚を薄く形成して用いられる。このような薄膜を形成する際、基板表面、使用するポリマーなどの影響により、ピンホール、凝集などが発生しやすく、欠陥のない均一な膜を形成することが困難であった。
- [0007] 一方、レジストパターン形成の際、現像工程において、レジスト膜を溶解し得る溶剤、通常は有機溶剤を用いて前記レジスト膜の未露光部を除去し、当該レジスト膜の露光部をレジストパターンとして残すネガ現像プロセスや、前記レジスト膜の露光部を除去し、当該レジスト膜の未露光部をレジストパターンとして残すポジ現像プロセスにおいては、レジストパターンの密着性の改善が大きな課題となっている。
- [0008] また、レジストパターン形成時のLWR（Line Width Roughness、ライン・ウイドス・ラフネス、線幅の揺らぎ（ラフネス））の悪化を抑制し、良好な矩形形状を有するレジストパターンを形成すること、及びレジスト感度の向上が求められている。
- [0009] 本発明は、上記課題を解決した、所望のレジストパターンを形成できるレジスト下層膜を形成するための組成物、及び該レジスト下層膜形成組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供することを目的とする。

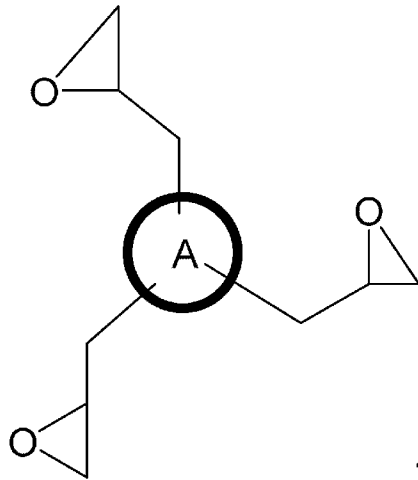
課題を解決するための手段

[0010] 本発明は以下を包含する。

[0011] [1]

溶剤中に溶解した下記式(1)：

[化1]



式(1)

(式(1)中、Aは脂肪族環、芳香族環又は複素環を含む有機基を表す)で表される化合物(A)と、

エポキシ基と反応性を有する2つの官能基を有する化合物(B)と、

エポキシ基と反応性を有する1つの官能基を有する化合物(C)との反応生成物を含む、レジスト下層膜形成組成物。

[0012] [2]

前記式(1)中のAが、複素環である、[1]に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[0013] [3]

前記複素環が、トリアジンである、[2]に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[0014] [4]

前記化合物(B)が、脂肪族環、芳香族環、複素環、フッ素原子、ヨウ素原子又は硫黄原子を含む、エポキシ基と反応性を有する2つの官能基を有す

る化合物である、[1]～[3] 何れか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物。

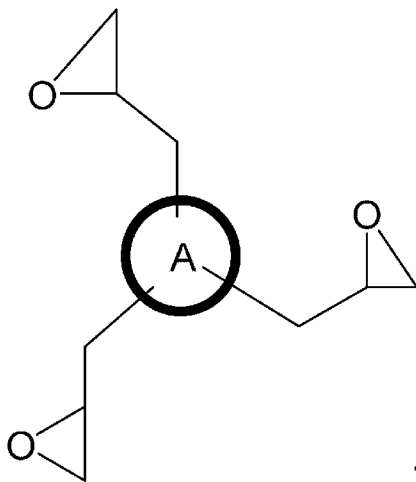
[0015] [5]

前記化合物(C)が、置換基で置換されていてもよい脂肪族環又は芳香族環を含む、エポキシ基と反応性を有する1つの官能基を有する化合物である、[1]～[4] 何れか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[0016] [6]

溶剤中に溶解した下記式(1)：

[化2]



式(1)

(式(1)中、Aは脂肪族環、芳香族環又は複素環を含む有機基を表す)で表される化合物(A)と、ジスルフィド結合を含まない、エポキシ基と反応性を有する2つの官能基を有する化合物(B)との反応生成物(a)を含む、レジスト下層膜形成組成物。

[0017] [7]

酸発生剤をさらに含む、[1]～[6]の何れか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[0018] [8]

架橋剤をさらに含む、[1]～[7]の何れか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[0019] [9]

[1] ~ [8] の何れか 1 項に記載のレジスト下層膜形成組成物からなる塗布膜の焼成物であることを特徴とするレジスト下層膜。

[0020] [1 0]

半導体基板上に請求項 1 ~ 8 何れか 1 項に記載のレジスト下層膜形成組成物を塗布しベークしてレジスト下層膜を形成する工程、前記レジスト下層膜上にレジストを塗布しベークしてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト下層膜と前記レジストで被覆された半導体基板を露光する工程、露光後の前記レジスト膜を現像し、パターニングする工程を含む、パターニングされた基板の製造方法。

[0021] [1 1]

半導体基板上に、[1] ~ [8] の何れか 1 項に記載のレジスト下層膜形成組成物からなる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、

レジスト膜に対する光又は電子線の照射とその後の現像によりレジストパターンを形成する工程と、

形成された前記レジストパターンを介して前記レジスト下層膜をエッチングすることによりパターン化されたレジスト下層膜を形成する工程と、

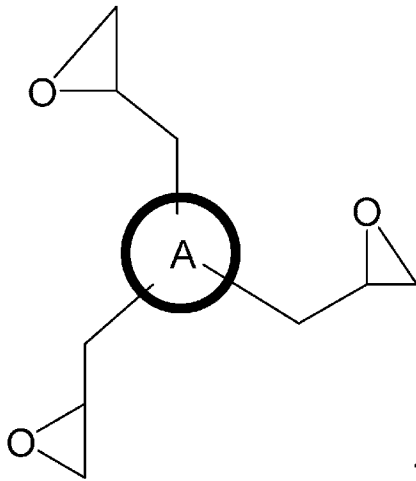
パターン化された前記レジスト下層膜により半導体基板を加工する工程と、

を含むことを特徴とする、半導体装置の製造方法。

[0022] [1 2]

溶剤中において、下記式 (1) :

[化3]



式(1)

(式(1)中、Aは脂肪族環、芳香族環又は複素環を含む有機基を表す)で表される化合物(A)と、エポキシ基と反応性を有する2つの官能基を有する化合物(B)と、エポキシ基と反応性を有する1つの官能基を有する化合物(C)とを含む混合物を反応させる工程を含む、反応生成物、特にレジスト下層膜形成組成物のための反応生成物の製造方法。

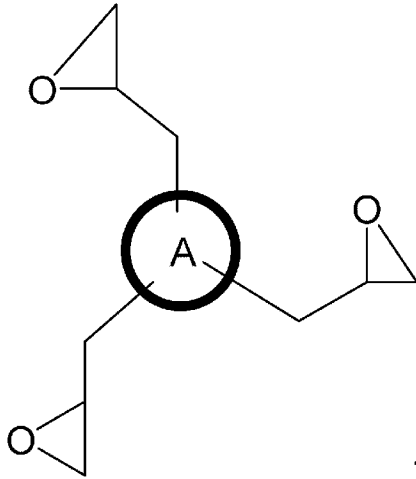
[0023] [13]

[12]に記載の反応生成物に、さらに同種又は異種の溶剤を混合する工程を含む、レジスト下層膜形成組成物の製造方法。

[0024] [14]

溶剤中において、下記式(1)：

[化4]



式(1)

(式(1)中、Aは脂肪族環、芳香族環又は複素環を含む有機基を表す)で表される化合物(A)と、

ジスルフィド結合を含まない、エポキシ基と反応性を有する2つの官能基を有する化合物(B)とを含む混合物を反応させる工程を含む、反応生成物、特にレジスト下層膜形成組成物のための反応生成物の製造方法。

[0025] [15]

[14]に記載の反応生成物に、さらに同種又は異種の溶剤を混合する工程を含む、レジスト下層膜形成組成物の製造方法。

発明の効果

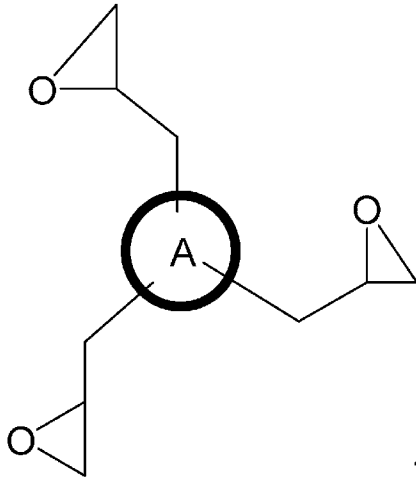
[0026] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は、被加工半導体基板への優れた塗布性を有し、レジストパターン形成時のレジストとレジスト下層膜界面の密着性の向上、及び感度の向上を達成することができる。特にEUV光(波長13.5nm)又はEB(電子線)露光時に顕著な効果を奏する。

発明を実施するための形態

[0027] <レジスト下層膜形成組成物>

本発明のレジスト下層膜形成組成物は、溶剤と、下記式(1)：

[化5]



式(1)

(式(1)中、Aは脂肪族環、芳香族環又は複素環を含む有機基を表す)で表される化合物(A)と、

エポキシ基と反応性を有する2つの官能基を有する化合物(B)と、

エポキシ基と反応性を有する1つの官能基を有する化合物(C)とを含む混合物を反応させて得た、前記溶剤に溶解可能な反応生成物を含む。

[0028] 化合物(A)～(C)の混合物が、モル比； $(C) / ((A) + (B))$ が0.5以上2以下であることが好ましい。モル比； $(C) / ((A) + (B))$ が0.5以上2以下の範囲で化合物(A)～(C)の混合物を反応させることにより、反応生成物の重量平均分子量の過度な増大が抑えられ、反応生成物分子の各末端に化合物(C)が一定程度の割合で存在する反応生成物が製造できる。化合物(C)が末端に存在することにより、上記溶剤への溶解性が向上する。

[0029] 化合物(A)、化合物(B)及び化合物(C)の反応生成物は、例えば実施例に記載の方法で反応させて得ることができる。

[0030] 反応時における化合物(A)、化合物(B)及び化合物(C)の混合モル比； $(C) / ((A) + (B))$ が0.5以上2以下であるが、0.5以上1.9以下であってよく、0.5以上1.8以下であってよく、0.5以上1.7以下であってよく、0.5以上1.6以下であってよく、0.5以上1.5以下であってよく、0.5以上1.4以下であってよく、0.5以上

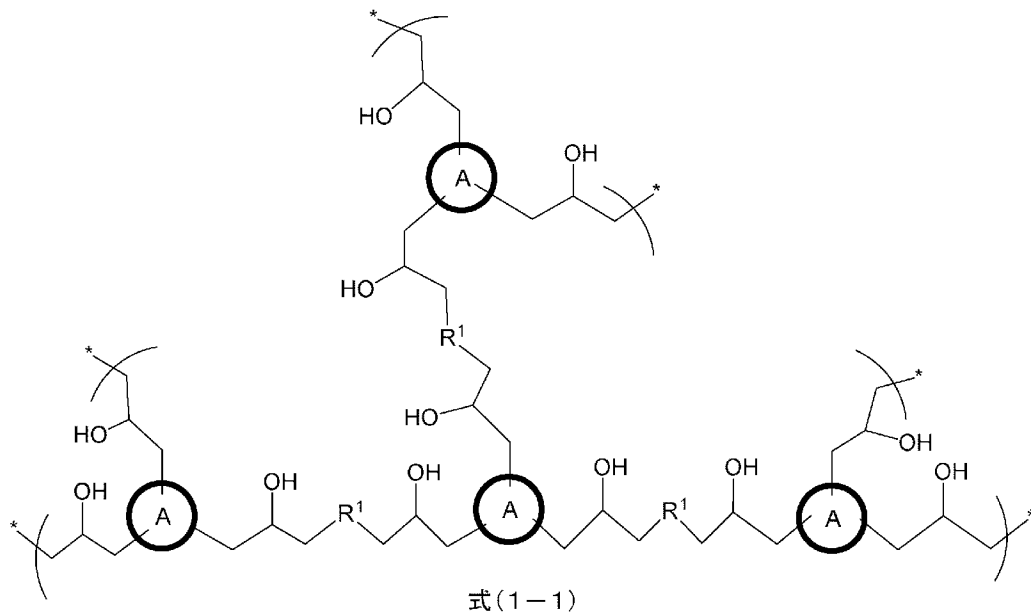
1. 3以下であってよく、0.5以上1.2以下であってよく、0.5以上1.1以下であってよく、0.5以上1.0以下であってよい。

[0031] 前記「溶剤に溶解可能」とは、後述する溶剤に反応生成物が均一に溶解した状態が維持されることを言い、例えば、一定の条件（例えば5～40℃の範囲で、1カ月間）保存後においても目視上、前記反応生成物の析出物（ゲルも含む）が存在せず、当該組成物が孔径0.05 μm～0.1 μmのマイクロフィルターを用いて、組成物100 mL全てを30分以内にろ過可能であることを言う。

[0032] 前記エポキシ基と反応性を有する官能基としては、ヒドロキシ基、アシル基、アセチル基、ホルミル基、ベンゾイル基、カルボキシ基、カルボニル基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、アゾ基、アジ基、チオール基、スルホ基、アリル基及び酸無水物が挙げられるが、カルボキシ基であることが好ましい。

[0033] 前記反応生成物は、下記式（1-1）で表される部分構造を含む。

[0034] [化6]



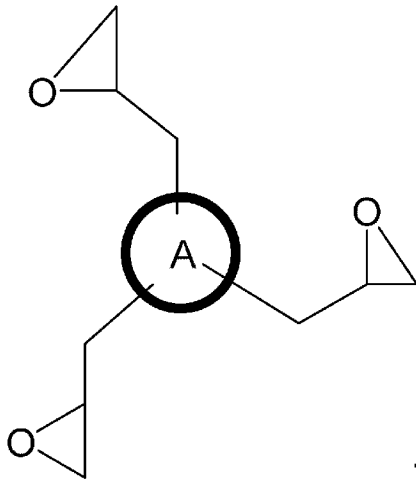
（式（1-1）中、Aは、脂肪族環、芳香族環又は複素環を含む有機基を表し、R¹は前記化合物（B）から誘導される残基を表し、*は前記化合物（B）又は前記化合物（C）との結合部分を表す）

前記反応生成物の重量平均分子量の下限は例えば500、1,000、2,000、又は3,000であり、前記反応生成物の重量平均分子量の上限は例えば30,000、20,000、又は10,000である。

[0035] 前記R¹は、後述する脂肪族環、芳香族環、複素環又は硫黄原子を含む2価の有機基であることが好ましい。

[0036] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は、下記式(1)：

[化7]



式(1)

(式(1)中、Aは脂肪族環、芳香族環又は複素環を含む有機基を表す)で表される化合物(A)と、

ジスルフィド結合を含まない、エポキシ基と反応性を有する2つの官能基を有する化合物(B)とを含む混合物を反応させて得た反応生成物(a)、及び溶剤を含んでよい。

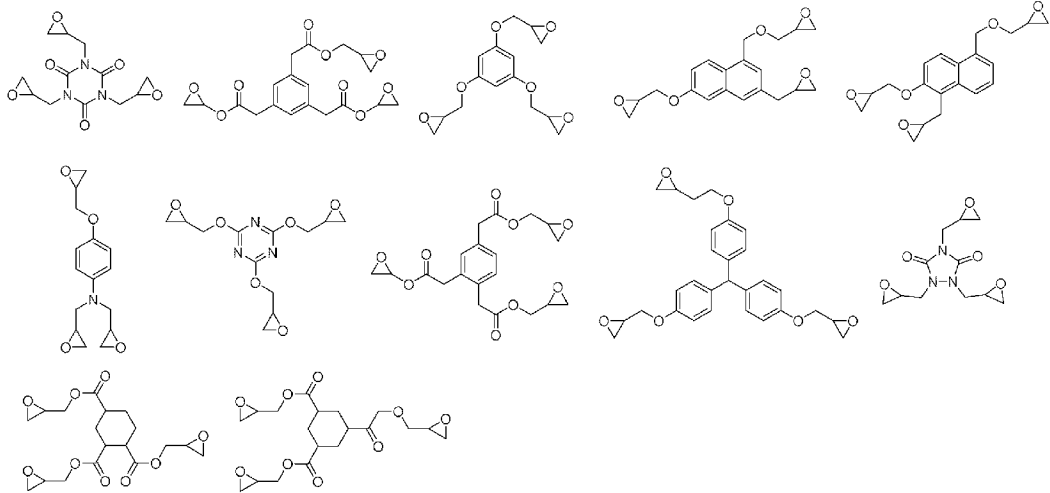
[0037] 前記反応生成物(a)の場合、前記化合物(A)とジスルフィド結合を1つも含まない、エポキシ基と反応性を有する2つの官能基を有する前記化合物(B)のモル比は、例えば1:0.1~10である。好ましくは1:1~5であり、さらに好ましくは1:3である。

[0038] 前記反応生成物(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であり、前記反応生成物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。

[0039] <化合物(A)>

式（１）で表される化合物（化合物（Ａ））は、脂肪族環、芳香族環又は複素環を含む有機基を含み、本願の効果を奏する化合物であれば限定されないが、例えば以下に例示される。

[0040] [化8]



[0041] 前記式（１）中のAが、複素環であることが好ましい。前記複素環が、トリアジンであることが好ましい。前記複素環が、1，2，3-トリアジンであることが好ましい。前記複素環が、トリアジントリオンであることが好ましい。

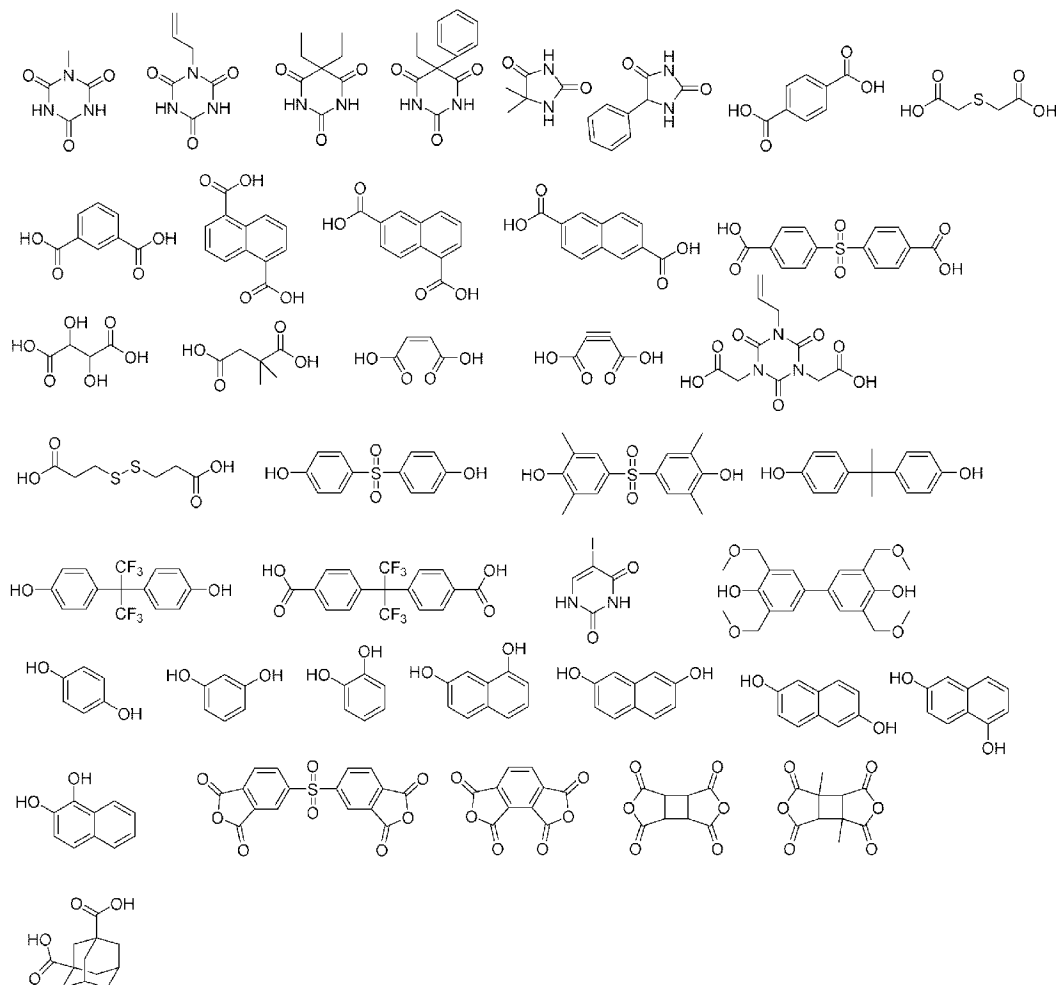
[0042] <化合物（B）>

前記化合物（B）は、本願の効果を奏する化合物であれば限定されないが、脂肪族環、芳香族環、複素環、フッ素原子、ヨウ素原子又は硫黄原子を含むエポキシ基と反応性を有する2つの官能基を有する化合物であることが好ましい。前記硫黄原子は、スルフィド結合、ジスルフィド結合又はスルホニル基として前記化合物に含まれることが好ましい。

[0043] 前記化合物（B）は、例えば以下に例示される。

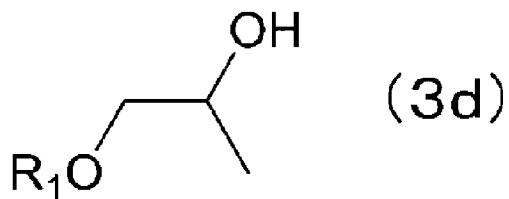
[0044]

[化9]



[0045] 前記化合物（B）が酸二無水物の場合、前記エポキシ基と未反応のカルボキシ基がフリーであってよく、下記式（3d）で表される少なくとも1種の化合物と反応していてもよい。

[0046] [化10]



（式（3-d）中、R₁はメチル基又はエチル基を表す。）

[0047] <化合物（C）>

前記化合物（C）は、本願の効果を奏する化合物であれば限定されないが

、置換基で置換されていてもよい脂肪族環又は芳香族環を含むエポキシ基と反応性を有する1つの官能基を有する化合物であることが好ましい。

[0048] 前記化合物(C)が、置換基で置換されていてもよい脂肪族環を含んでよい。

[0049] 前記脂肪族環が、炭素原子数3~10の単環式又は多環式脂肪族環であることが好ましい。前記炭素原子数3~10の単環式又は多環式脂肪族環としては、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、スピロビスシクロペンタン、ビスシクロ[2.1.0]ペンタン、ビスシクロ[3.2.1]オクタン、トリシクロ[3.2.1.0^{2,7}]オクタン、スピロ[3,4]オクタン、ノルボルナン、ノルボルネン、トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン(アダマンタン)等が挙げられる。

[0050] 前記多環式脂肪族環が、ビスシクロ環又はトリシクロ環であることが好ましい。

[0051] 前記ビスシクロ環としては、ノルボルナン、ノルボルネン、スピロビスシクロペンタン、ビスシクロ[2.1.0]ペンタン、ビスシクロ[3.2.1]オクタン、スピロ[3,4]オクタン等が挙げられる。

[0052] 前記トリシクロ環としては、トリシクロ[3.2.1.0^{2,7}]オクタン、トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン(アダマンタン)が挙げられる。

[0053] 前記置換基で置換されていてもよい脂肪族環、とは、当該脂肪族環の1つ以上の水素原子が、下記に記載の置換基で置き換わってもよいことを言う。

[0054] 前記置換基としては、ヒドロキシ基、直鎖状若しくは分岐鎖状の炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~20のアルコキシ基、炭素原子数6~40のアリール基、酸素原子で中断されていてもよい炭素原子数1~10のアシルオキシ基及びカルボキシ基から選ばれることが好ましい。

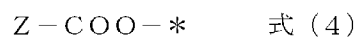
[0055] 前記炭素原子数1~20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、1-メチル

-n-ブトキシ基、2-メチル-n-ブトキシ基、3-メチル-n-ブトキシ基、1, 1-ジメチル-n-プロポキシ基、1, 2-ジメチル-n-プロポキシ基、2, 2-ジメチル-n-プロポキシ基、1-エチル-n-プロポキシ基、n-ヘキシルオキシ基、1-メチル-n-ペンチルオキシ基、2-メチル-n-ペンチルオキシ基、3-メチル-n-ペンチルオキシ基、4-メチル-n-ペンチルオキシ基、1, 1-ジメチル-n-ブトキシ基、1, 2-ジメチル-n-ブトキシ基、1, 3-ジメチル-n-ブトキシ基、2, 2-ジメチル-n-ブトキシ基、2, 3-ジメチル-n-ブトキシ基、3, 3-ジメチル-n-ブトキシ基、1-エチル-n-ブトキシ基、2-エチル-n-ブトキシ基、1, 1, 2-トリメチル-n-プロポキシ基、1, 2, 2-トリメチル-n-プロポキシ基、1-エチル-1-メチル-n-プロポキシ基、及び1-エチル-2-メチル-n-プロポキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ノルボルニオキシ基、アダマンチルオキシ基、アダマンタンメチルオキシ基、アダマンタンエチルオキシ基、テトラシクロデカニルオキシ基、トリシクロデカニルオキシ基が挙げられる。

[0056] 前記炭素原子数6~40のアリール基としては、ベンジル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基又はピレニル基が挙げられるが、これらの中でもフェニル基が好ましい。

[0057] 前記炭素原子数1~10のアシルオキシ基としては、下記式(4)：

[化11]



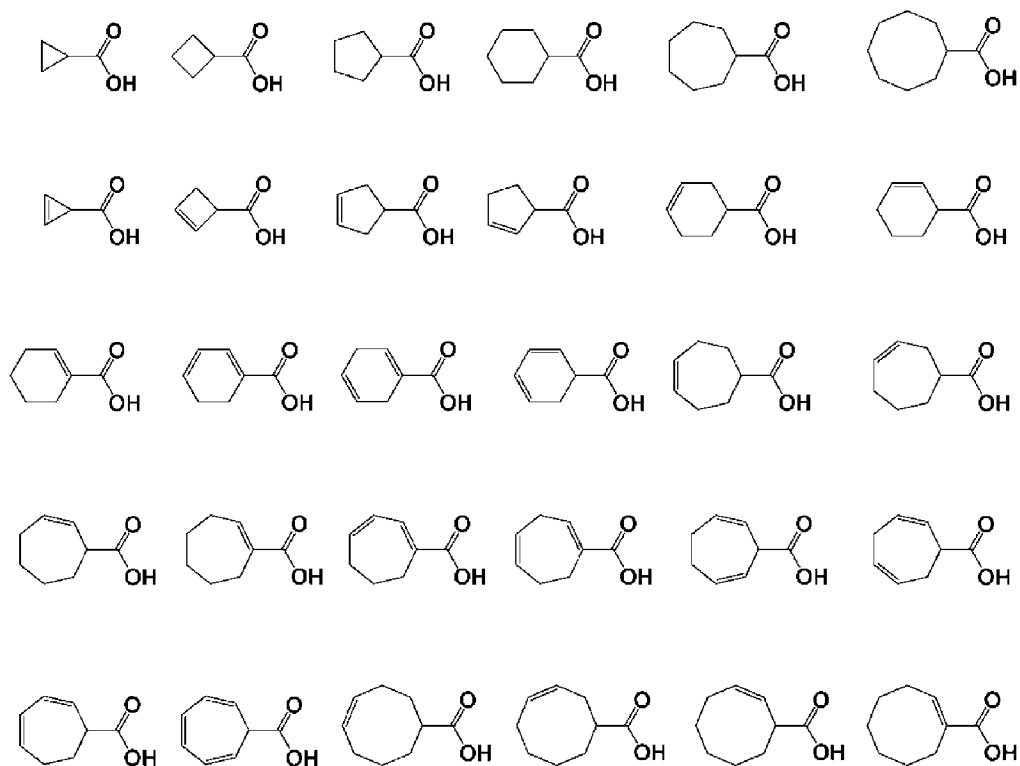
(式(4)中、Zは、水素原子、上記炭素原子数1~10のアルキル基の内、炭素原子数1~9のアルキル基であり、前記アルキル基は、前記置換基で置換されていてもよく、酸素原子若しくはエステル結合で中断していてもよく、アリル基若しくはプロパギル基を有してもよい。*は上記「脂肪族環」との結合部分を表す。)で表されるものを言う。

[0058] 前記脂肪族環が、少なくとも1つの不飽和結合(例えば2重結合、3重結合)を有することが好ましい。前記脂肪族環が、1つ~3つの不飽和結合を

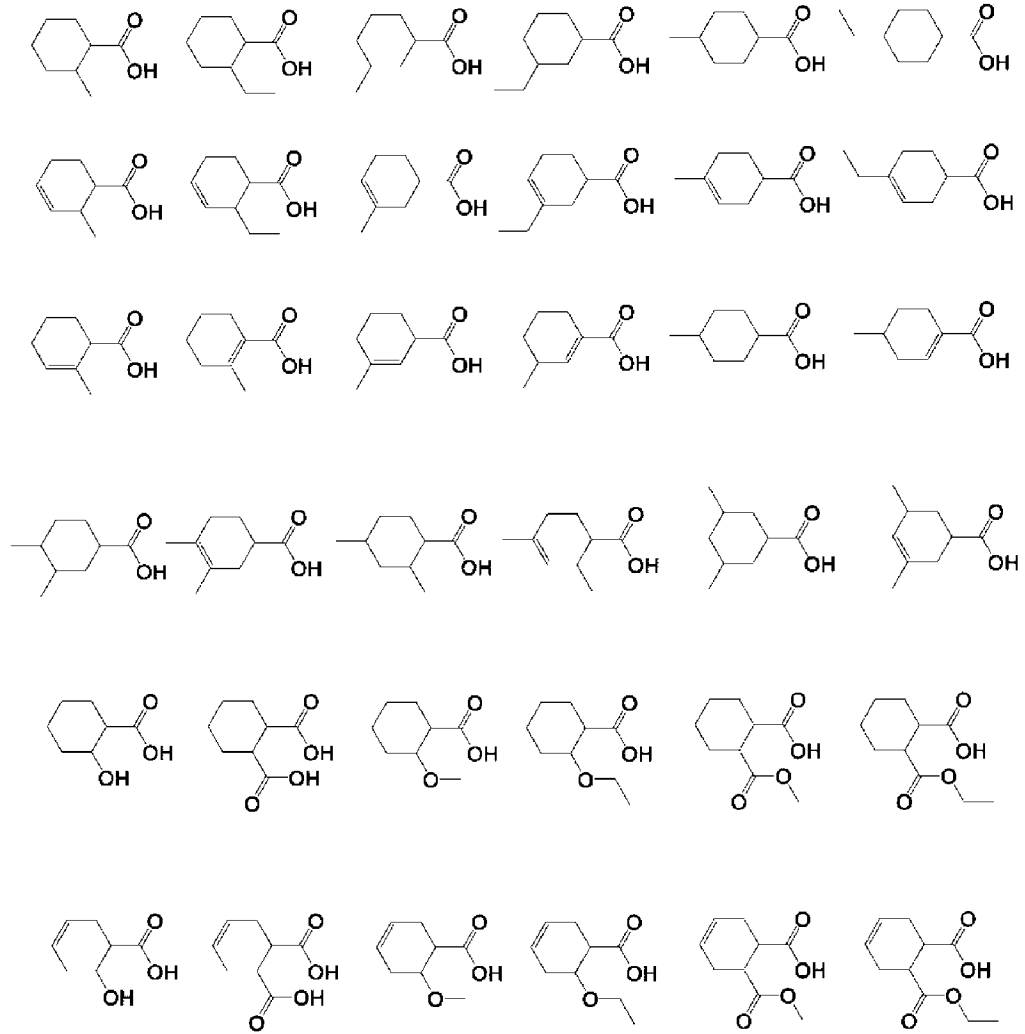
有することが好ましい。前記脂肪族環が、1つ又は2つの不飽和結合を有することが好ましい。上記不飽和結合は2重結合であることが好ましい。

[0059] 前記置換基で置換されていてもよい脂肪族環を含む化合物の具体例としては、以下に記載の化合物が挙げられる。下記具体例のカルボキシ基が、ヒドロキシ基、アシル基、アセチル基、ホルミル基、ベンゾイル基、カルボキシ基、カルボニル基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、アゾ基、アジ基、チオール基、スルホ基及びアリル基に置き換わった化合物も具体例として挙げられる。

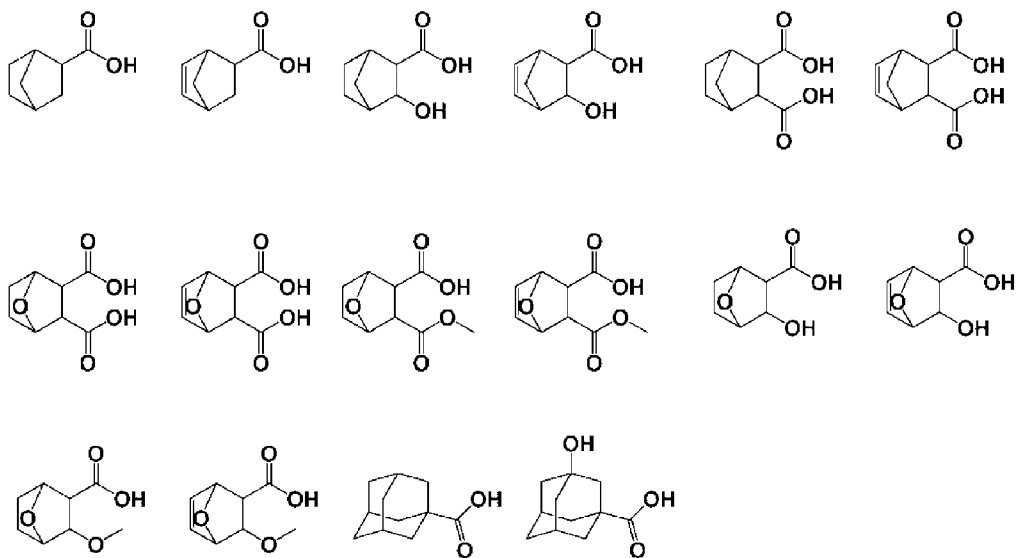
[0060] [化12]



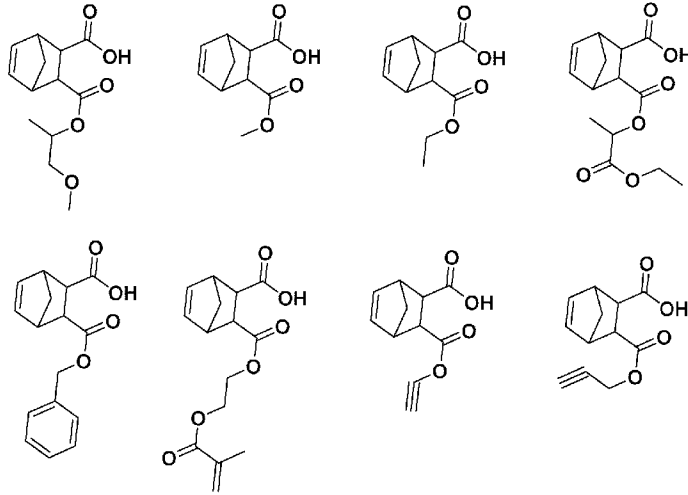
[化13]



[化14]

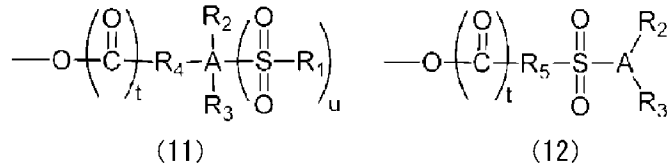


[化15]



前記化合物 (C) が、下記式 (11) 及び式 (12) :

[化16]



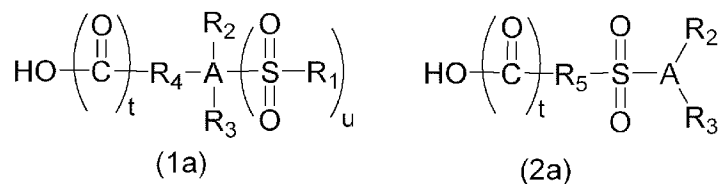
(式 (11) 及び式 (12) 中、 R_1 は置換基を有してもよい炭素原子数1～6のアルキル基、フェニル基、ピリジル基、ハロゲン基又はヒドロキシ基を表し、 R_2 は水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、ヒドロキシ基、ハロゲン基又は $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{X}$ で表されるエステル基を表し、 X は置換基を有してもよい炭素原子数1～6のアルキル基を表し、 R_3 は水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、ヒドロキシ基又はハロゲン基を表し、 R_4 は直接結合、又は炭素原子数1～8の二価の有機基を表し、 R_5 は炭素原子数1～8の二価の有機基を表し、 A は芳香族環又は芳香族複素環を表し、 t は0又は1を表し、 u は1又は2を表す。)で表されることが好ましい。

[0061] 上記式 (11) 及び式 (12) に係る内容は、国際公開第2015/163195号公報に記載の全開示が本願に援用される。

[0062] 上記式 (11) 及び式 (12) で表される前記ポリマー末端構造は、前記ポリマーと、下記式 (1a) で表される化合物及び/又は下記式 (2a) で

表される化合物との反応により製造できる。

[0063] [化17]

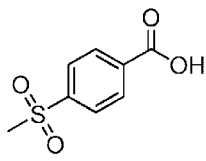


(上記式(1a)及び式(2a)の記号の意味は、前記式(11)及び式(12)で説明した通りである。)

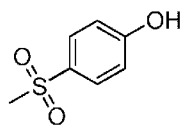
前記式(1a)で表される化合物として、例えば、下記式で表される化合物を挙げることができる。下記化合物のカルボキシ基又はヒドロキシ基が、アシル基、アセチル基、ホルミル基、ベンゾイル基、カルボキシ基、カルボニル基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、アゾ基、アジ基、チオール基、スルホ基及びアリル基で置き換わった化合物も具体例として挙げられる。

[0064]

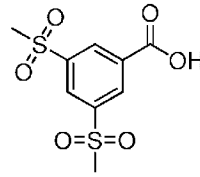
[化18]



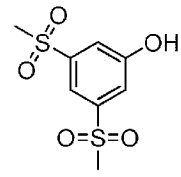
(1a-1)



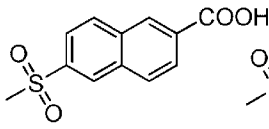
(1a-2)



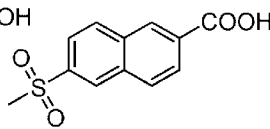
(1a-3)



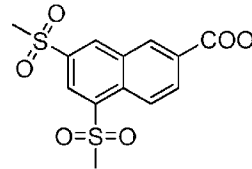
(1a-4)



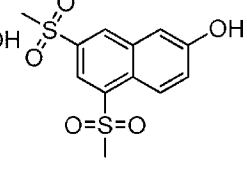
(1a-5)



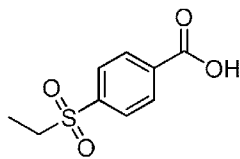
(1a-6)



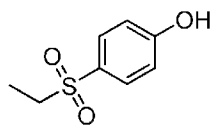
(1a-7)



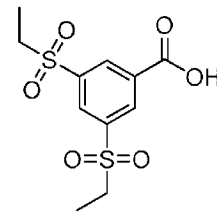
(1a-8)



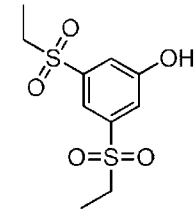
(1a-9)



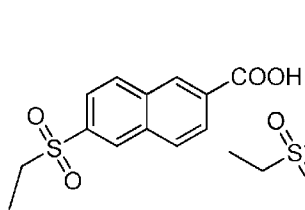
(1a-10)



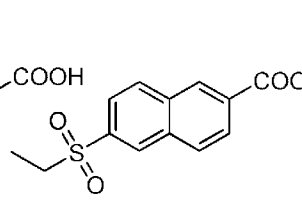
(1a-11)



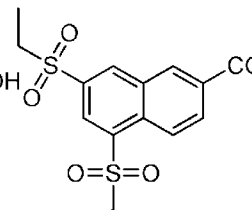
(1a-12)



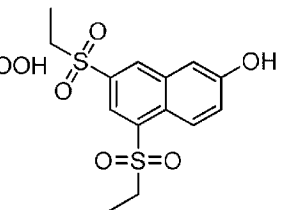
(1a-13)



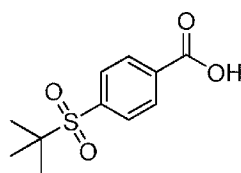
(1a-14)



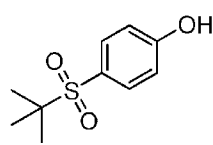
(1a-15)



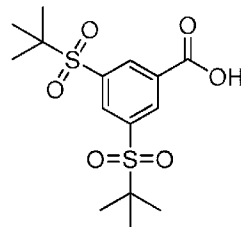
(1a-16)



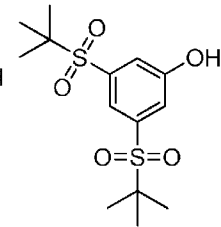
(1a-17)



(1a-18)

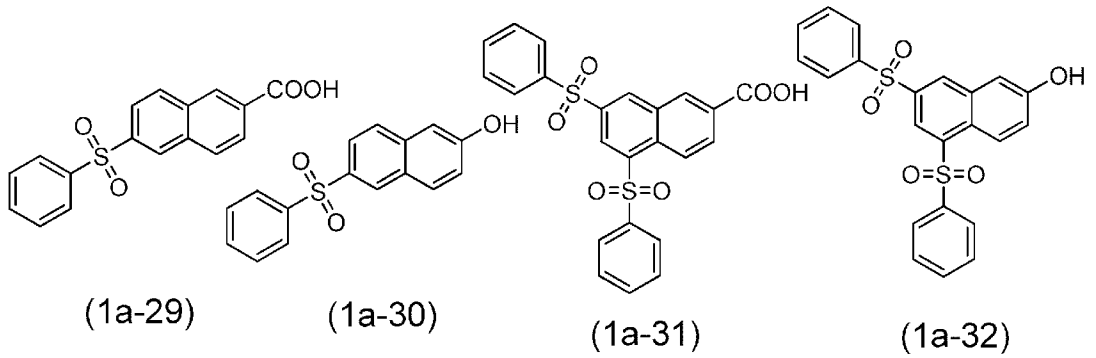
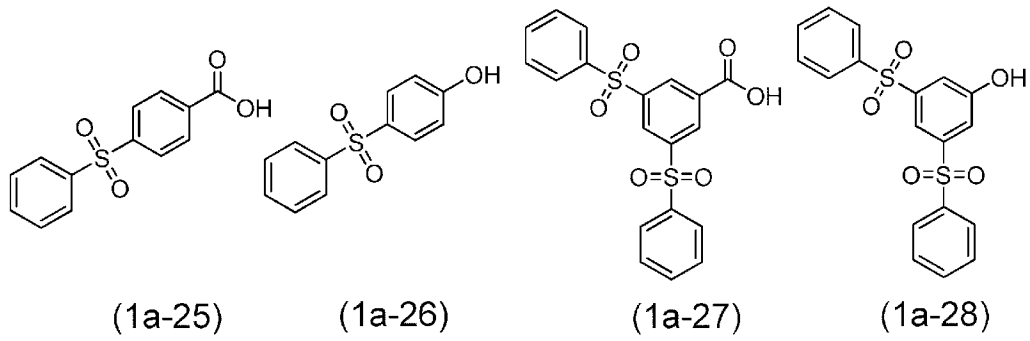
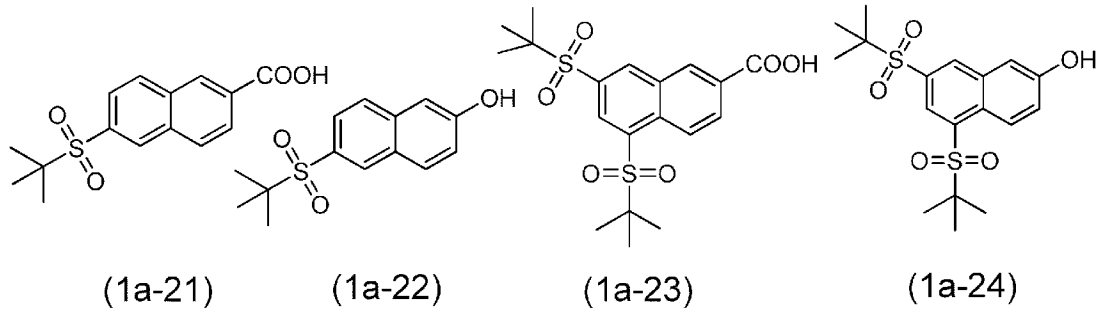


(1a-19)

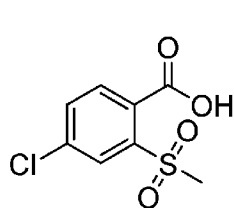


(1a-20)

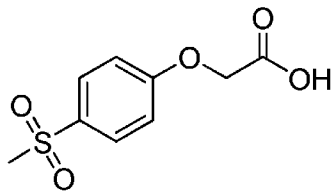
[化19]



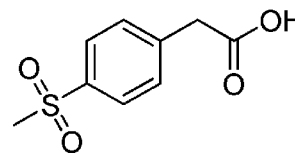
[化20]



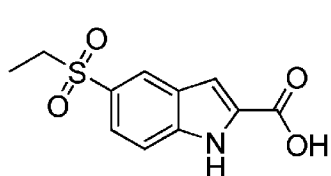
(1a-33)



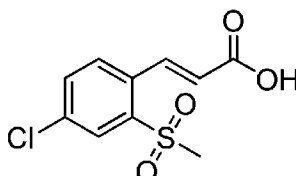
(1a-34)



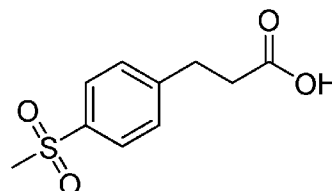
(1a-35)



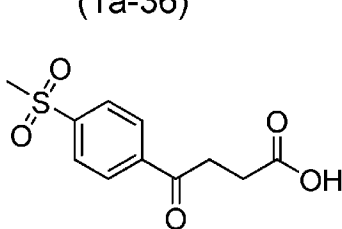
(1a-36)



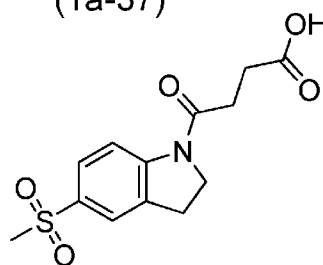
(1a-37)



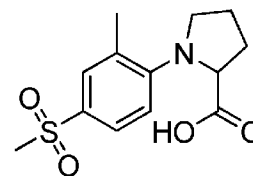
(1a-38)



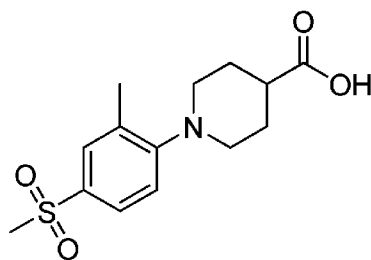
(1a-39)



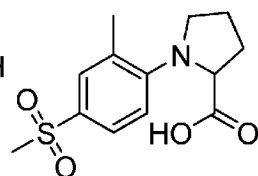
(1a-40)



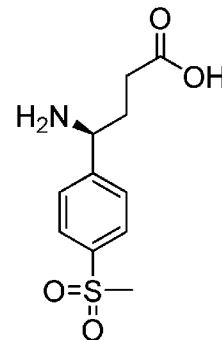
(1a-41)



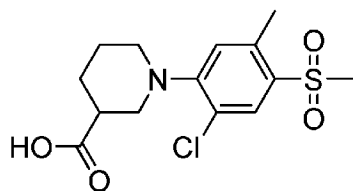
(1a-42)



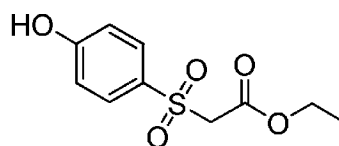
(1a-43)



(1a-44)

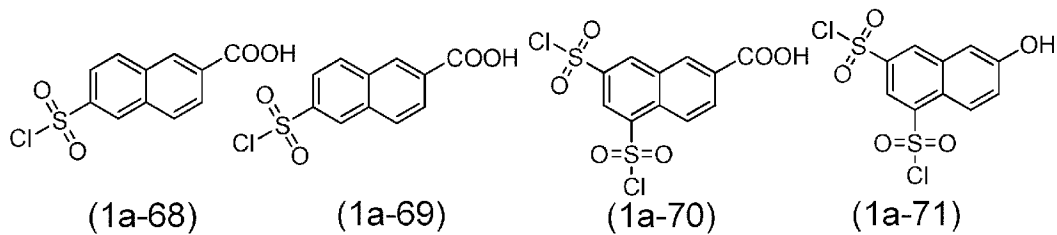
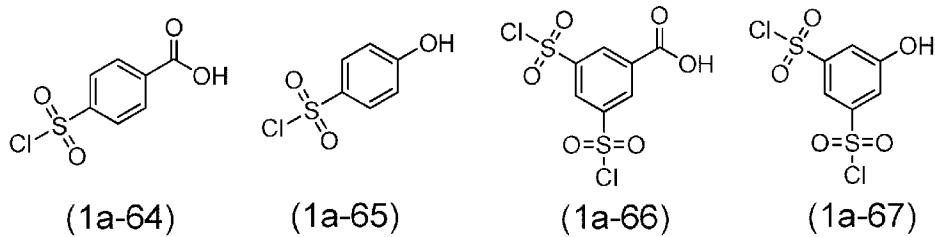
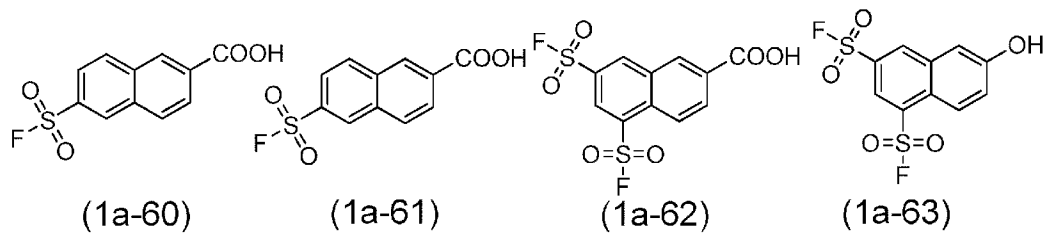
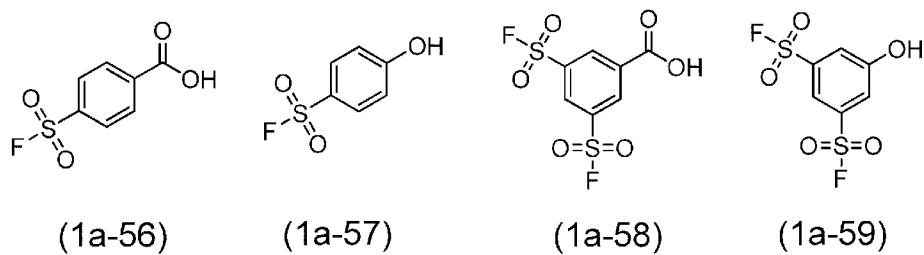
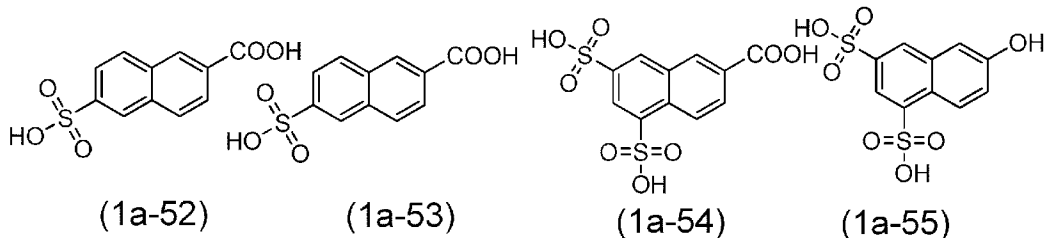
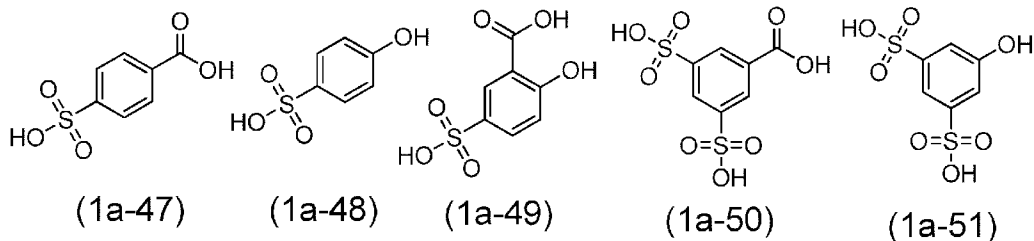


(1a-45)

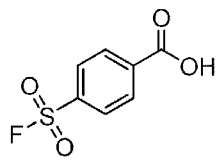


(1a-46)

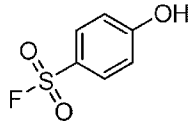
[化21]



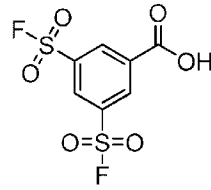
[化22]



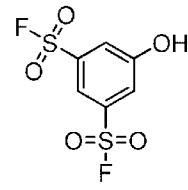
(1a-72)



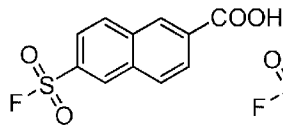
(1a-73)



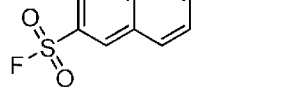
(1a-74)



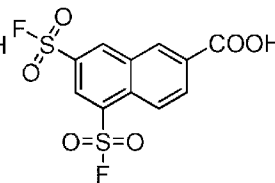
(1a-75)



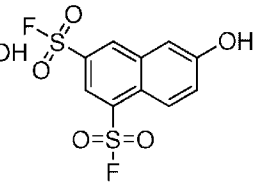
(1a-76)



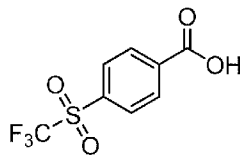
(1a-77)



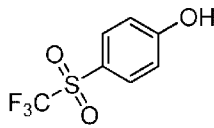
(1a-78)



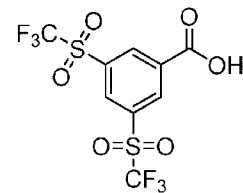
(1a-79)



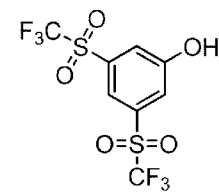
(1a-80)



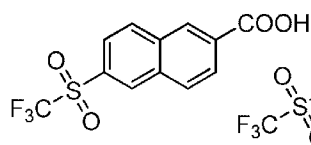
(1a-81)



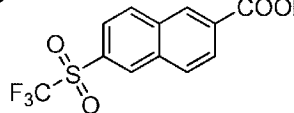
(1a-82)



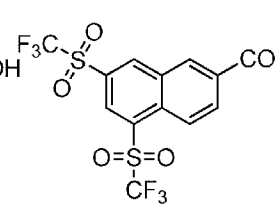
(1a-83)



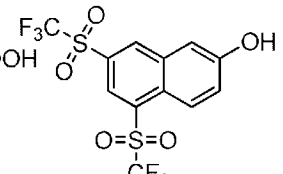
(1a-84)



(1a-85)



(1a-86)

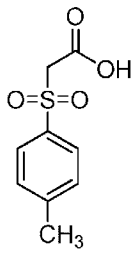


(1a-87)

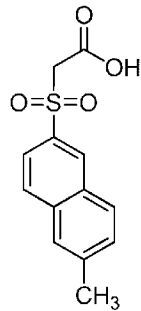
[0065] 前記式(2a)で表される化合物として、例えば、下記式で表される化合物を挙げることができる。

[0066]

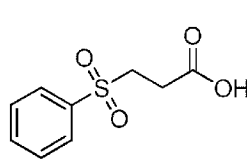
[化23]



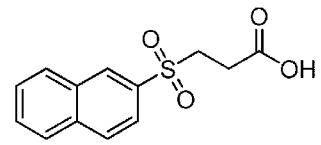
(2a-1)



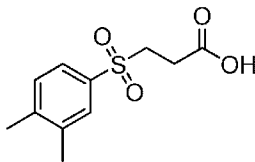
(2a-2)



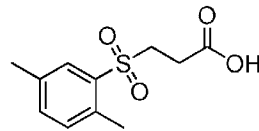
(2a-3)



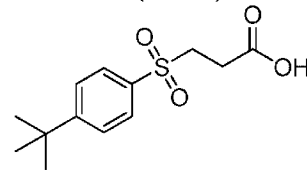
(2a-4)



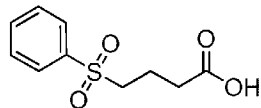
(2a-5)



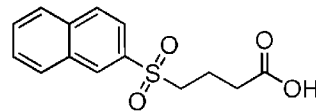
(2a-6)



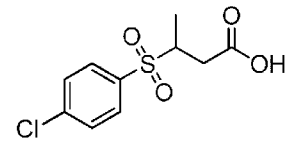
(2a-7)



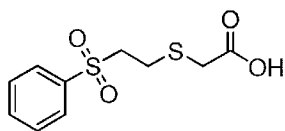
(2a-8)



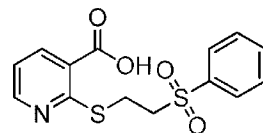
(2a-9)



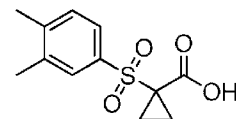
(2a-10)



(2a-11)



(2a-12)

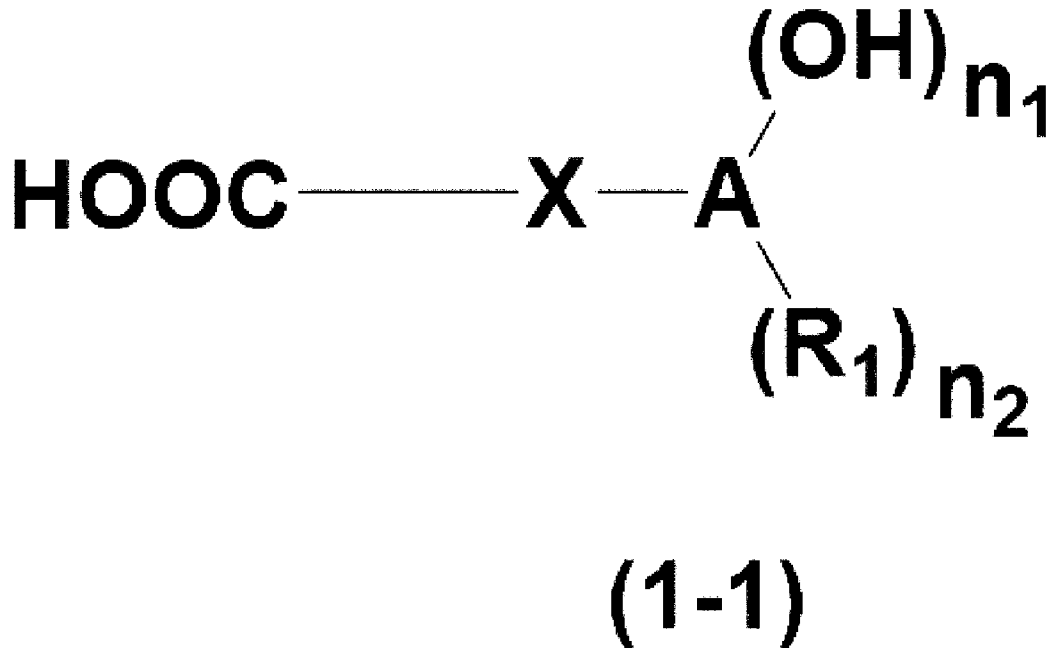


(2a-13)

[0067] 前記化合物 (C) が、国際公開第 2020/071361 号公報に記載の、下記式 (1-1) で表される化合物であってよい。

[0068]

[化24]



(上記式(1-1)中、Xは2価の有機基であり、Aは炭素原子数6~40のアリール基であり、R₁はハロゲン原子、炭素原子数1~40のアルキル基又は炭素原子数1~40のアルコキシ基であり、n₁は1~12の整数であり、n₂は0~11の整数である。)

式(1-1)のカルボキシ基が、ヒドロキシ基、アシル基、アセチル基、ホルミル基、ベンゾイル基、カルボキシ基、カルボニル基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、アゾ基、アジ基、チオール基、スルホ基及びアリル基に置き換わっていてもよい。

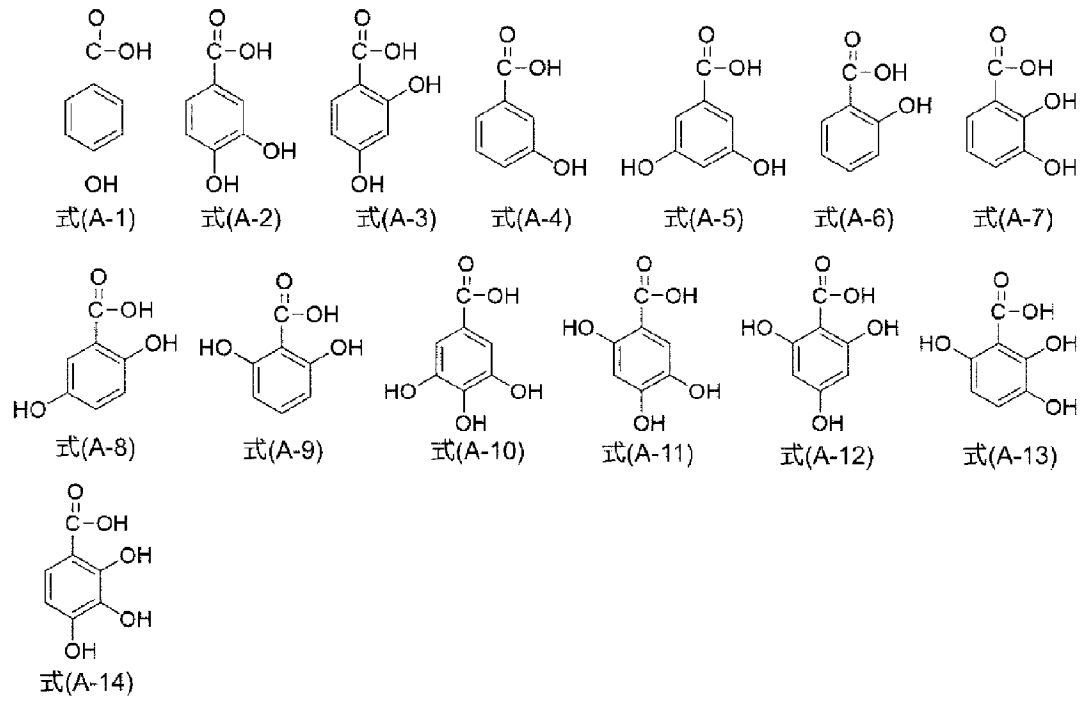
[0069] 上記Xの具体例としては、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、ウレタン結合又はウレア結合であり、これらの中でもエステル結合又はエーテル結合が好ましい。

[0070] 上記Aの具体例としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン又はピレンから誘導される基であり、これらの中でもベンゼン、ナフタレン、又はアントラセンから誘導される基が好ましい。

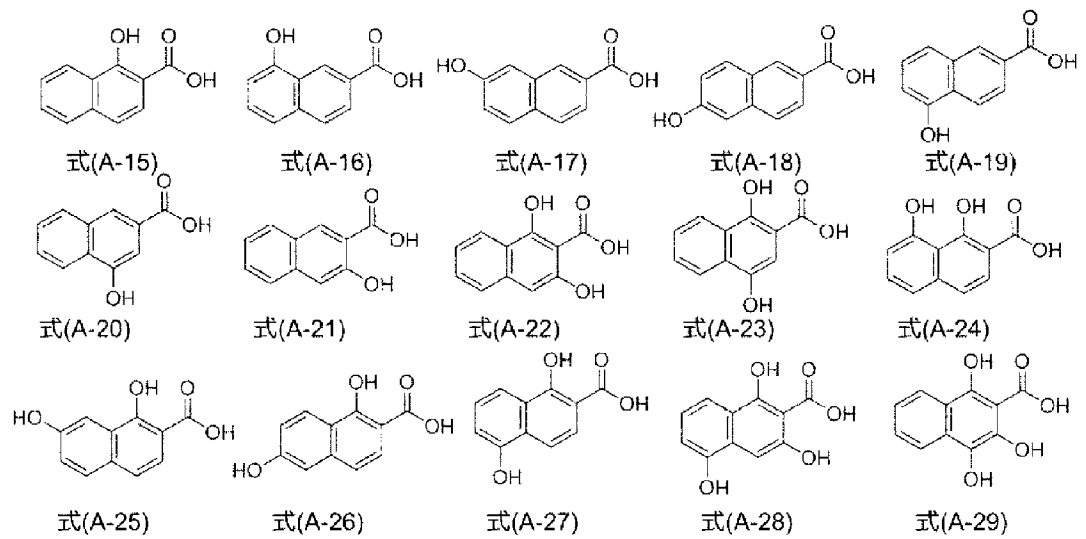
[0071] 上記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

- [0072] 上記炭素原子数 1～10 アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基又はペンチル基であり、これらの中でもメチル基が好ましい。
- [0073] 上記炭素原子数 1～10 アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキソキシ基又はペントキシ基であり、これらの中でもメトキシ基が好ましい。
- [0074] 上記置換されてもよいとは、上記炭素原子数 1～10 のアルキル基の一部又は全部の水素原子が、例えば、フルオロ基又はヒドロキシ基で置換されていてもよいことを言う。
- [0075] 上記炭素原子数 1～10 のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基又はペンチル基が挙げられるが、好ましくはメチル基である。
- [0076] 上記炭素原子数 6～40 のアリール基としては、前述の通りであるが、これらの中でもフェニル基が好ましい。
- [0077] n_1 及び n_3 は各々独立に 1～12 の整数であるが、1～6 の整数が好ましい。
- [0078] n_2 は 0～11 の整数であるが、0～2 の整数が好ましい。
- [0079] 前記式 (1-1) 中、 n_2 が 0 であることが好ましい。
- [0080] 前記式 (1-1) で表される化合物の具体例としては、下記に記載の化合物が挙げられる。下記記載の化合物のカルボキシ基が、ヒドロキシ基、アシル基、アセチル基、ホルミル基、ベンゾイル基、カルボキシ基、カルボニル基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、アゾ基、アジ基、チオール基、スルホ基及びアリル基に置き換わっていてもよい。
- [0081]

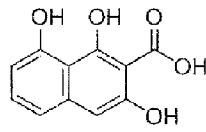
[化25]



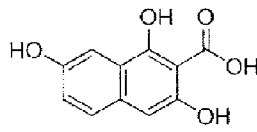
[化26]



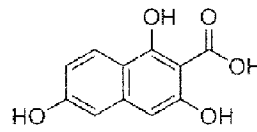
[化27]



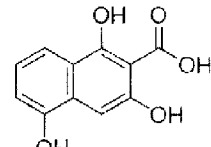
式(A-30)



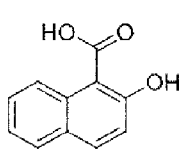
式(A-31)



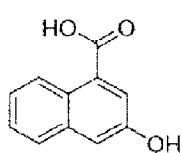
式(A-32)



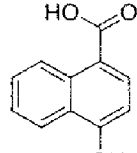
式(A-33)



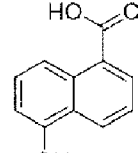
式(A-34)



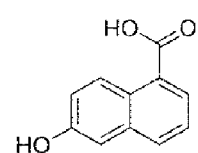
式(A-35)



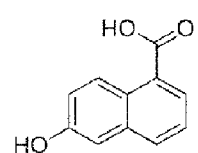
式(A-36)



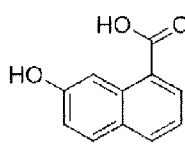
式(A-37)



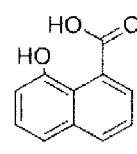
式(A-38)



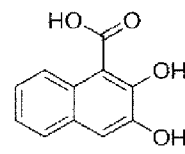
式(A-39)



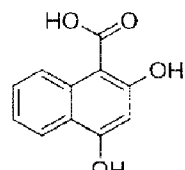
式(A-40)



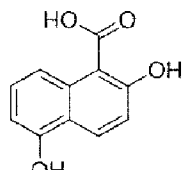
式(A-41)



式(A-42)

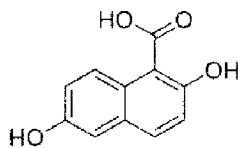


式(A-43)

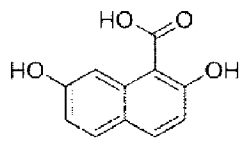


式(A-44)

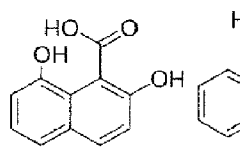
[化28]



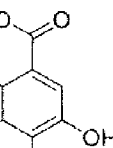
式(A-45)



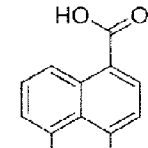
式(A-46)



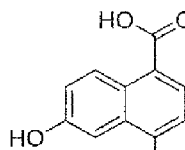
式(A-47)



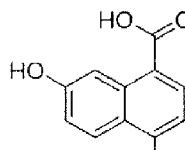
式(A-48)



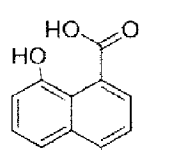
式(A-49)



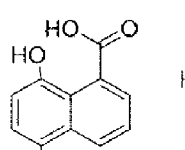
式(A-50)



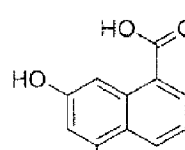
式(A-51)



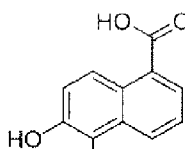
式(A-52)



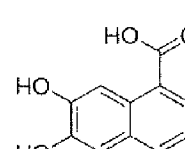
式(A-53)



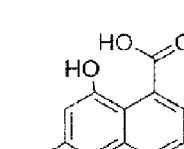
式(A-54)



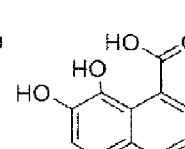
式(A-55)



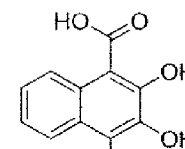
式(A-56)



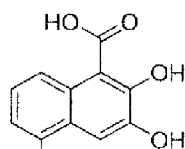
式(A-57)



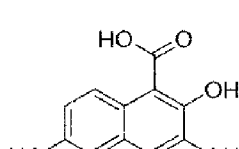
式(A-58)



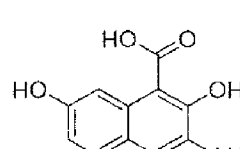
式(A-59)



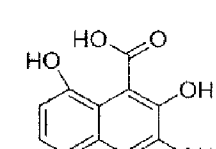
式(A-60)



式(A-61)

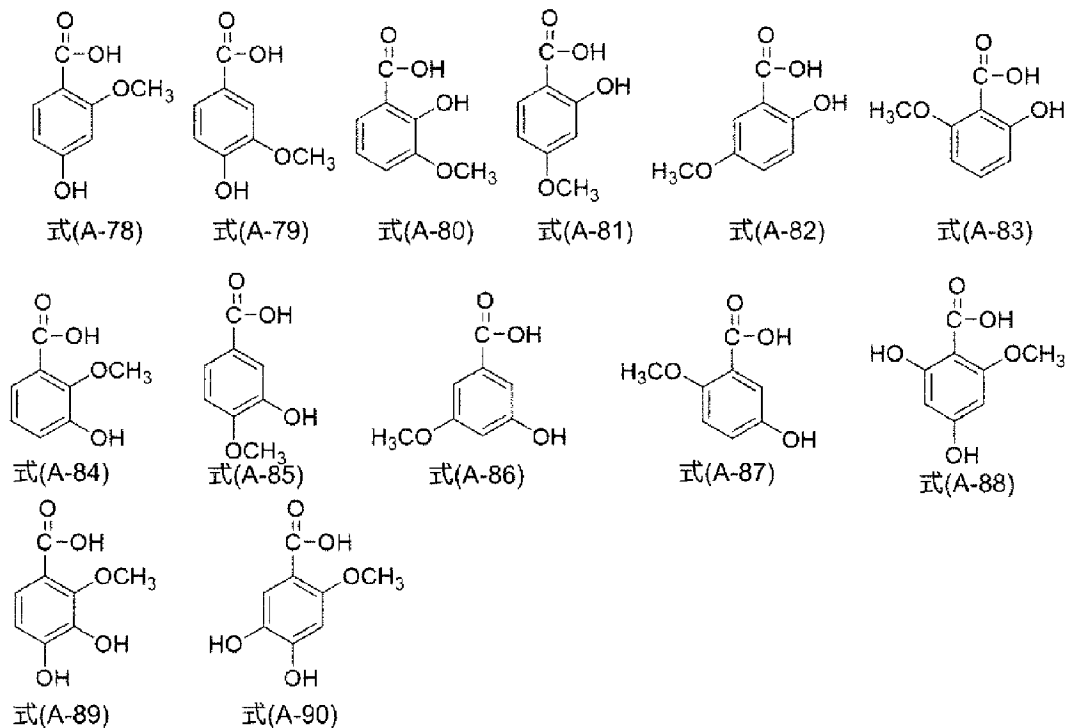


式(A-62)

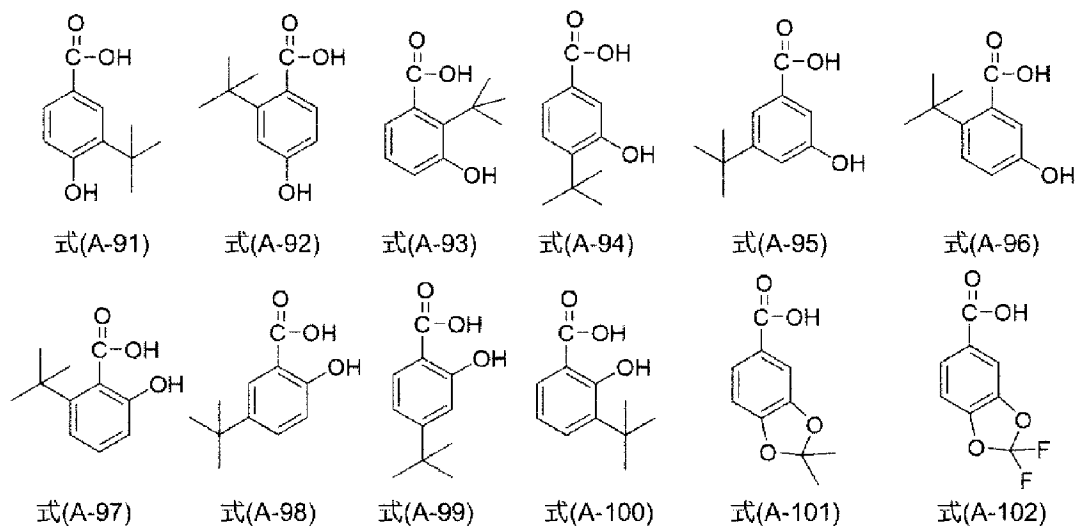


式(A-63)

[化29]



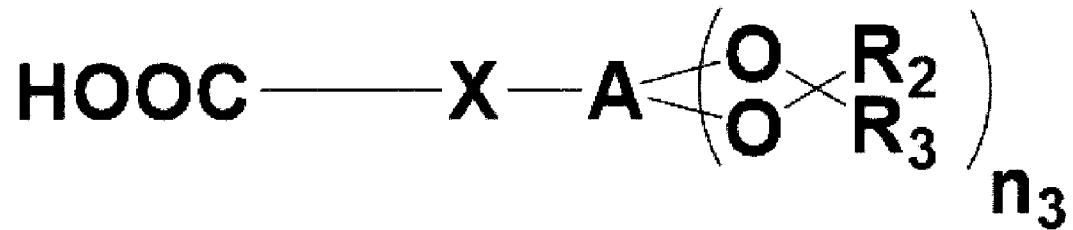
[化30]



[0082] 前記化合物 (C) が、国際公開第2020/071361号公報に記載の、下記式(2-1)で表される化合物であってよい。

[0083]

[化31]



(2-1)

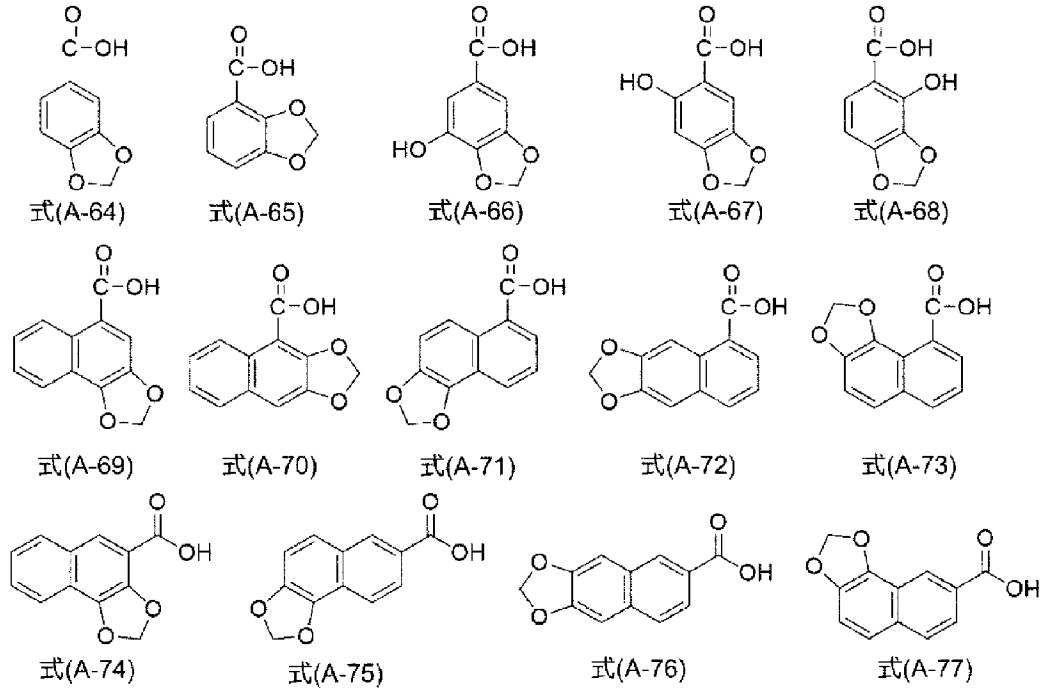
(上記式(2-1)中、Xは2価の有機基であり、Aは炭素原子数6~40のアリール基であり、R₂及びR₃は各々独立に水素原子、置換されてもよい炭素原子数1~10のアルキル基、置換されてもよい炭素原子数6~40のアリール基又はハロゲン原子であり、n₃は1~12の整数である。)

上記式(2-1)中、本発明にて、各々好ましいX、A、R₂、R₃及びn₃は上記のとおりである。前記式(2-1)中、R₂及びR₃が水素原子であることが好ましい。

[0084] 前記式(1-1)で表される化合物の具体例としては、下記に記載の化合物が挙げられる。下記に記載の化合物のカルボキシ基が、ヒドロキシ基、アシル基、アセチル基、ホルミル基、ベンゾイル基、カルボキシ基、カルボニル基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、アゾ基、アジ基、チオール基、スルホ基及びアリール基に置き換わっていてもよい。

[0085]

[化32]



[0086] 国際公開第2020/071361号公報記載の全開示が、本願の参照として援用される。

[0087] <溶剤>

本願のレジスト下層膜形成組成物に使用される溶剤は、前記反応生成物等の常温で固体の成分等の含有成分を均一に溶解できる溶剤であれば特に限定は無いが、一般的に半導体リソグラフィ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る用いることができる。

[0088] 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、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。

[0089] <酸発生剤>

本発明のレジスト下層膜形成組成物に任意成分として含まれる酸発生剤としては、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。

[0090] 前記光酸発生剤としては、オニウム塩化合物、スルホニミド化合物、及びジスルホニルジアゾメタン化合物等が挙げられる。

[0091] オニウム塩化合物としては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。

[0092] 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。

[0093] 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。

[0094] 前記酸発生剤は一種のみを使用することができ、または二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0095] 上記酸発生剤が使用される場合、当該酸発生剤の含有割合は、下記架橋剤に対し、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。

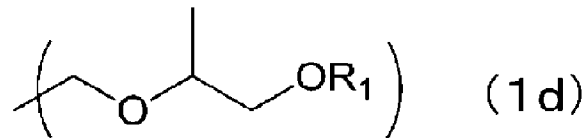
[0096] <架橋剤>

本発明のレジスト下層膜形成組成物に任意成分として含まれる架橋剤としては、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)尿素が挙げられる。

[0097] また、本願の架橋剤は、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。

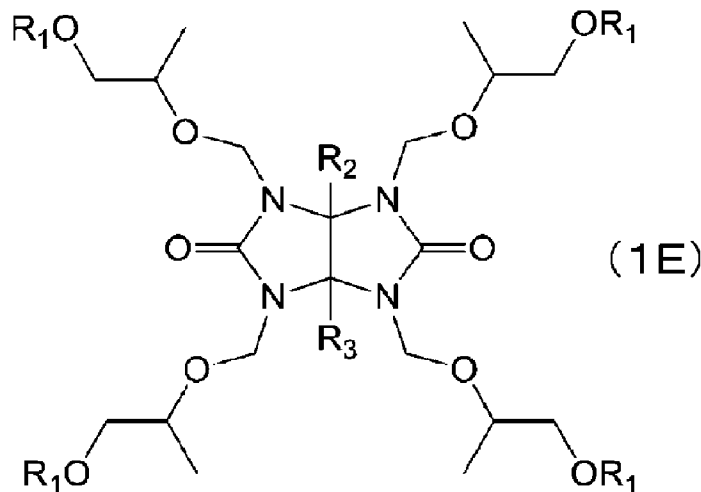
[0098] [化33]



(式(1d)中、R₁はメチル基又はエチル基を表す。)

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。

[0099] [化34]

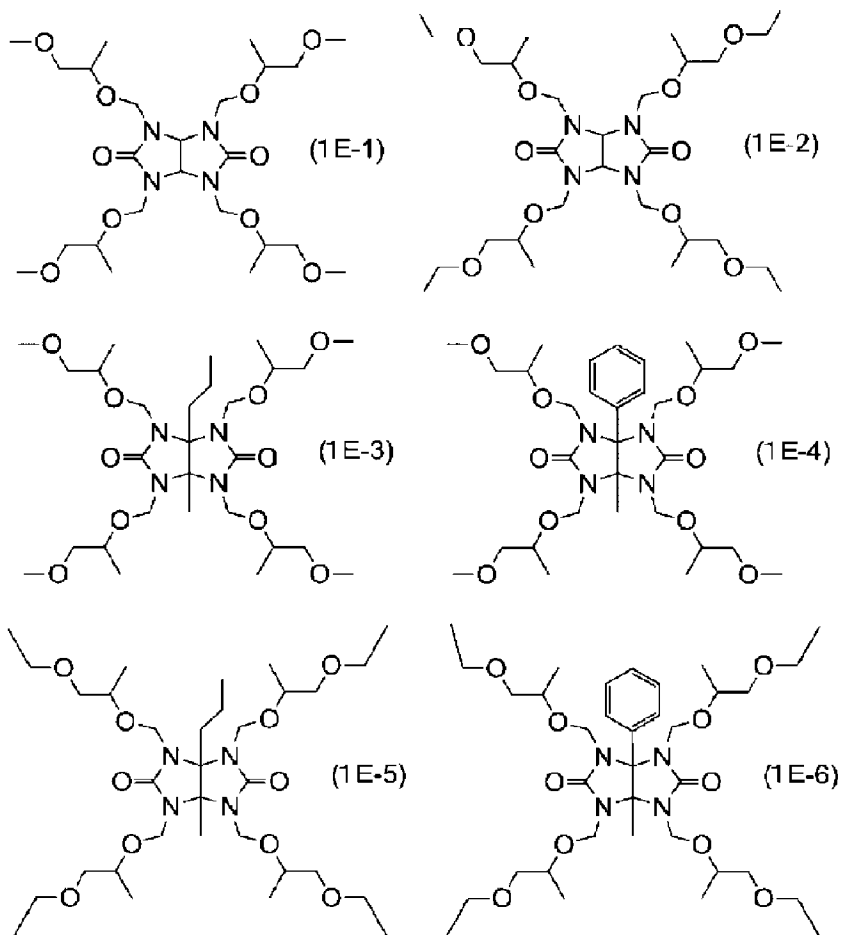


(式(1E)中、4つのR₁はそれぞれ独立にメチル基又はエチル基を表し、R₂及びR₃はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、又

はフェニル基を表す。)

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。

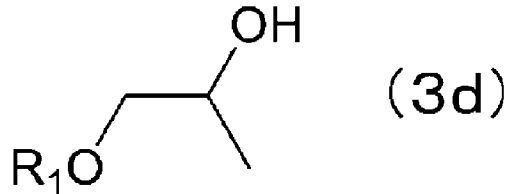
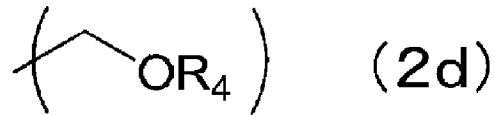
[0100] [化35]



[0101] 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。

[0102]

[化36]

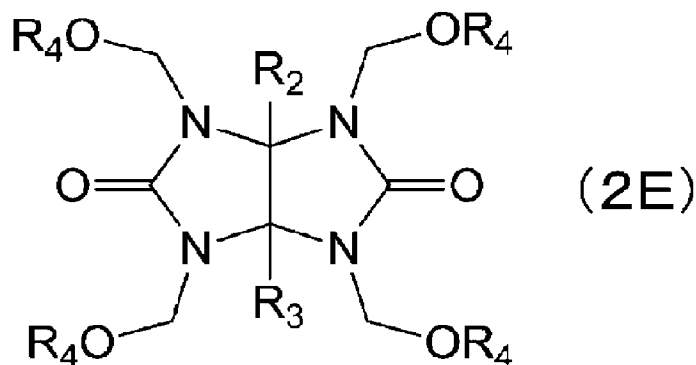


(式(2d)及び式(3d)中、 R_1 はメチル基又はエチル基を表し、 R_4 は炭素原子数1~4のアルキル基を表す。)

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。

[0103] 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。

[0104] [化37]

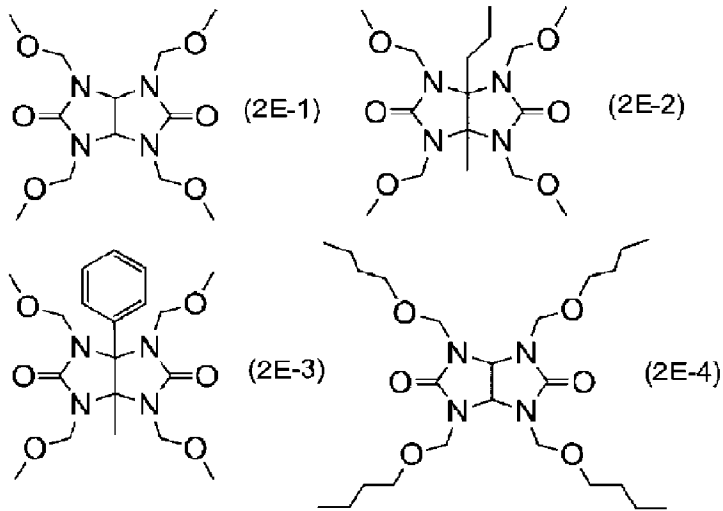


(式(2E)中、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基、又はフェニル基を表し、 R_4 はそれぞれ独立に炭素原子数1~4のアルキル基を表す。)

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(

3 d - 2) で表される化合物が挙げられる。

[0105] [化38]



[化39]



[0106] 上記窒素原子と結合する下記式 (1 d) 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、WO 2017/18796 9 号公報の全開示が本願に援用される。

[0107] 上記架橋剤が使用される場合、当該架橋剤の含有割合は、前記反応生成物に対し、例えば 1 質量% ~ 50 質量% であり、好ましくは、5 質量% ~ 30 質量% である。

[0108] <その他の成分>

本発明のレジスト下層膜形成組成物には、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。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（大日本インキ（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、本発明のレジスト下層膜形成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。

[0109] 本発明のレジスト下層膜形成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。

[0110] <レジスト下層膜>

本発明に係るレジスト下層膜は、上述したレジスト下層膜形成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。

[0111] 本発明のレジスト下層膜形成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。

[0112] 表面に無機膜が形成された半導体基板を用いる場合、当該無機膜は、例えば、ALD（原子層堆積）法、CVD（化学気相堆積）法、反応性スパッタ法、イオンプレーティング法、真空蒸着法、スピコーティング法（スピコングラス：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。

[0113] 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°C ～ 400°C 、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°C ～ 350°C 、ベーク時間 0.5 分～ 30 分間、より好ましくは、ベーク温度 150°C ～ 300°C 、ベーク時間 0.8 分～ 10 分間である。

[0114] 形成されるレジスト下層膜の膜厚としては、例えば $0.001\mu\text{m}$ （ 1nm ）～ $10\mu\text{m}$ 、 $0.002\mu\text{m}$ （ 2nm ）～ $1\mu\text{m}$ 、 $0.005\mu\text{m}$ （ 5nm ）～ $0.5\mu\text{m}$ （ 500nm ）、 $0.001\mu\text{m}$ （ 1nm ）～ $0.05\mu\text{m}$ （ 50nm ）、 $0.002\mu\text{m}$ （ 2nm ）～ $0.05\mu\text{m}$ （ 50nm ）、 $0.003\mu\text{m}$ （ 1nm ）～ $0.05\mu\text{m}$ （ 50nm ）、 $0.004\mu\text{m}$ （ 4nm ）～ $0.05\mu\text{m}$ （ 50nm ）、 $0.005\mu\text{m}$ （ 5nm ）～ $0.05\mu\text{m}$ （ 50nm ）、 $0.003\mu\text{m}$ （ 3nm ）～ $0.03\mu\text{m}$ （ 30nm ）、 $0.003\mu\text{m}$ （ 3nm ）～ $0.02\mu\text{m}$ （ 20nm ）、 $0.005\mu\text{m}$ （ 5nm ）～ $0.02\mu\text{m}$ （ 20nm ）である。ベーク時の温度が、上記範囲より低い場合には架橋が不十分となる。一方、ベーク時の温度が上記範囲より高い場合は、レジスト下層膜が熱によって分解してしまうことがある。

[0115] <パターンニングされた基板の製造方法、半導体装置の製造方法>

パターンニングされた基板の製造方法は以下の工程を経る。通常、レジスト下層膜の上にフォトレジスト層を形成して製造される。レジスト下層膜の上に自体公知の方法で塗布、焼成して形成されるフォトレジストとしては露光に使用される光に感光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。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。

[0116] 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、WO20

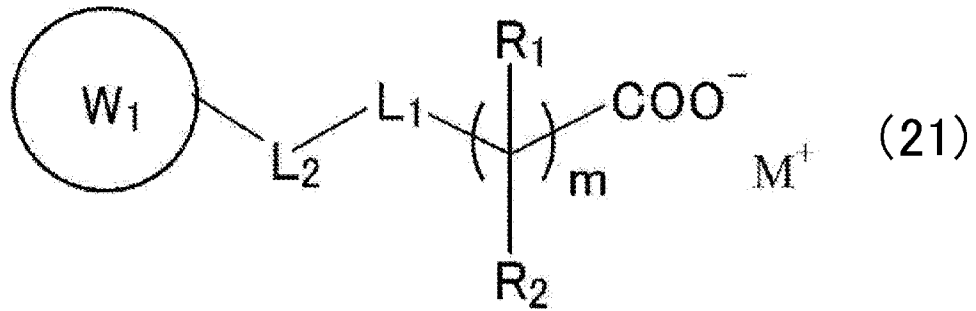
19/026549、WO2018/193954、WO2019/172054、WO2019/021975、WO2018/230334、WO2018/194123、特開2018-180525、WO2018/190088、特開2018-070596、特開2018-028090、特開2016-153409、特開2016-130240、特開2016-108325、特開2016-047920、特開2016-035570、特開2016-035567、特開2016-035565、特開2019-101417、特開2019-117373、特開2019-052294、特開2019-008280、特開2019-008279、特開2019-003176、特開2019-003175、特開2018-197853、特開2019-191298、特開2019-061217、特開2018-045152、特開2018-022039、特開2016-090441、特開2015-10878、特開2012-168279、特開2012-022261、特開2012-022258、特開2011-043749、特開2010-181857、特開2010-128369、WO2018/031896、特開2019-113855、WO2017/156388、WO2017/066319、特開2018-41099、WO2016/065120、WO2015/026482、特開2016-29498、特開2011-253185等に記載のレジスト組成物、感放射性樹脂組成物、有機金属溶液に基づいた高解像度パターン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、これらに限定されない。

[0117] 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。

[0118] 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、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。

[0119]

[化40]



一般式(21)中、 m は、1～6の整数を表す。

[0120] 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。

[0121] L_1 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、又は、 $-\text{SO}_3-$ を表す。

[0122] 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。

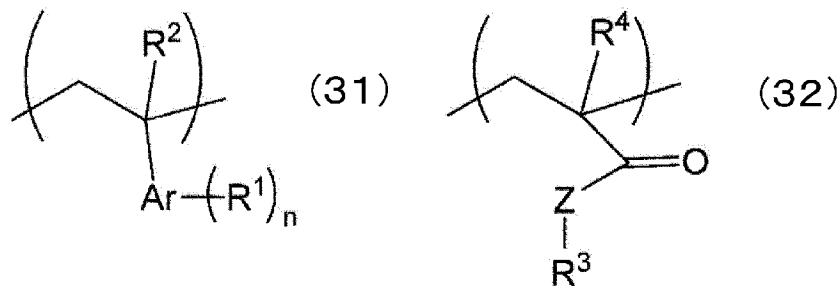
[0123] W_1 は、置換基を有していてもよい環状有機基を表す。

[0124] M^+ は、カチオンを表す。

[0125] 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用金属含有膜形成組成物。

[0126] 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。

[0127] [化41]

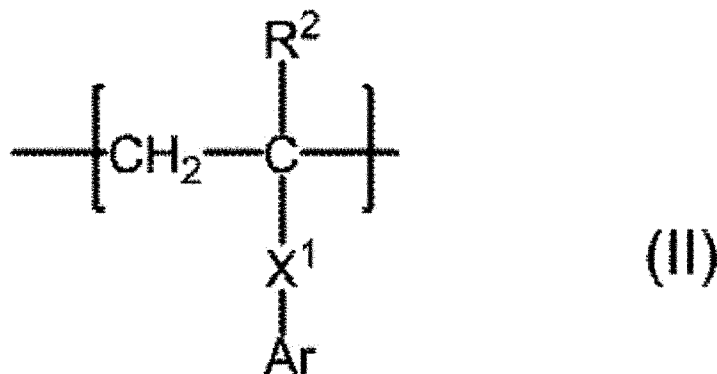


(式(31)中、 Ar は、炭素数6～20のアレーンから $(n+1)$ 個の水素原子を除いた基である。 R^1 は、ヒドロキシ基、スルファニル基又は炭素数

1～20の1価の有機基である。nは、0～11の整数である。nが2以上の場合、複数のR¹は同一又は異なる。R²は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。式(32)中、R³は、上記酸解離性基を含む炭素数1～20の1価の基である。Zは、単結合、酸素原子又は硫黄原子である。R⁴は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。)

[0128] 環状炭酸エステル構造を有する構造単位、式(11)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。

[0129] [化42]



[式(11)中、

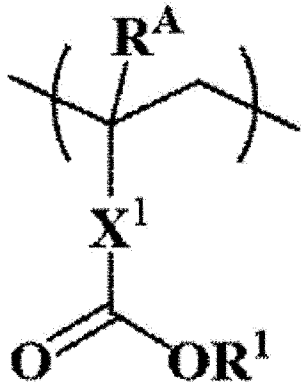
R²は、ハロゲン原子を有してもよい炭素数1～6のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表し、X¹は、単結合、-CO-O-*又は-CO-NR⁴-*を表し、*は-Arとの結合手を表し、R⁴は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、Arは、ヒドロキシ基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる1以上の基を有してもよい炭素数6～20の芳香族炭化水素基を表す。]

[0130] レジスト膜としては、例えば、以下が挙げられる。

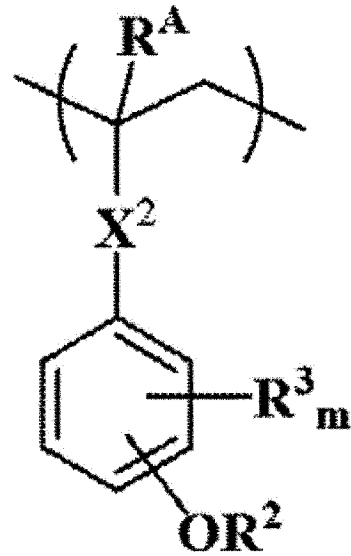
[0131] 下記式(a1)で表される繰り返し単位及び/又は下記式(a2)で表される繰り返し単位と、露光によりポリマー主鎖に結合した酸を発生する繰り返し単位とを含むベース樹脂を含むレジスト膜。

[0132]

[化43]



(a1)



(a2)

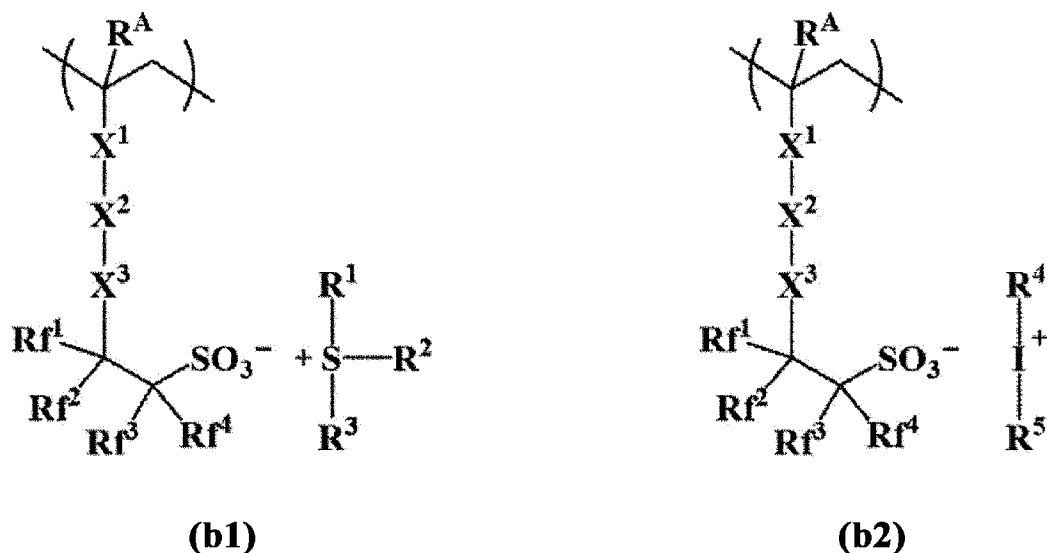
(式 (a 1) 及び式 (a 2) 中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素数4～6の3級アルキル基である。 R^3 は、それぞれ独立に、フッ素原子又はメチル基である。 m は、0～4の整数である。 X^1 は、単結合、フェニレン基若しくはナフチレン基、又はエステル結合、ラクトン環、フェニレン基及びナフチレン基から選ばれる少なくとも1種を含む炭素数1～12の連結基である。 X^2 は、単結合、エステル結合又はアミド結合である。)

[0133] レジスト材料としては、例えば、以下が挙げられる。

[0134] 下記式 (b 1) 又は式 (b 2) で表される繰り返し単位を有するポリマーを含むレジスト材料。

[0135]

[化44]

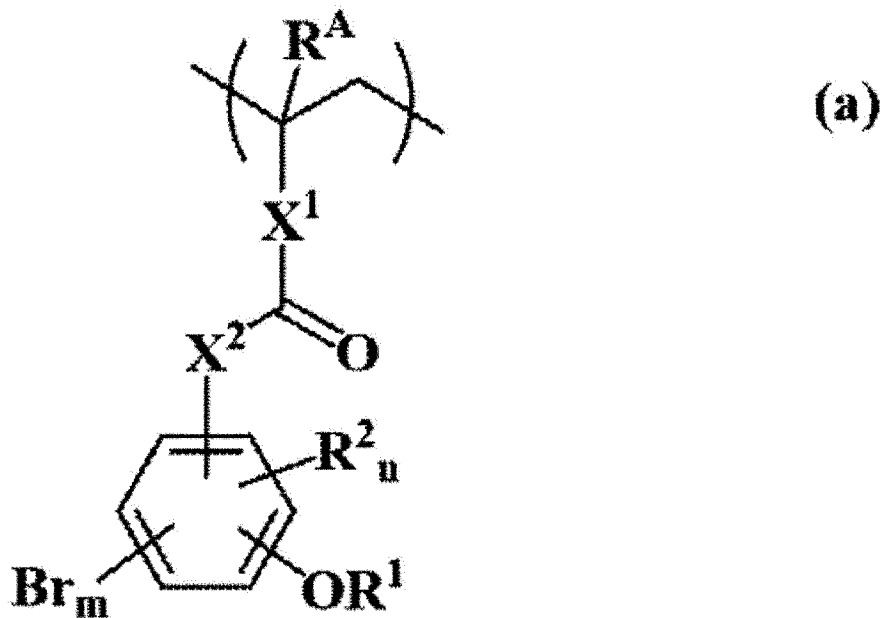


(式 (b 1) 及び式 (b 2) 中、 R^A は、水素原子又はメチル基である。 X^1 は、単結合又はエステル基である。 X^2 は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基又は炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基であり、該アルキレン基を構成するメチレン基の一部が、エーテル基、エステル基又はラクトン環含有基で置換されていてもよく、また、 X^2 に含まれる少なくとも 1 つの水素原子が臭素原子で置換されている。 X^3 は、単結合、エーテル基、エステル基、又は炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基であり、該アルキレン基を構成するメチレン基の一部が、エーテル基又はエステル基で置換されていてもよい。 $\text{Rf}^1 \sim \text{Rf}^4$ 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。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ は、それぞれ独立に、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 12 のアルキニル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基、又は炭素数 7 ~ 12 のアリーロキシアルキル基であり、これらの基の水素原子の一部又は全部が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、オキソ基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、スルトン基、スルホン基又はスルホニウ

ム塩含有基で置換されていてもよく、これらの基を構成するメチレン基の一部が、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カーボネート基又はスルホン酸エステル基で置換されていてもよい。また、 R^1 と R^2 とが結合して、これらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。)

[0136] 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。

[0137] [化45]



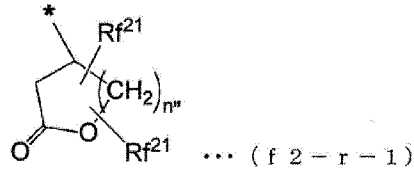
(式 (a) 中、 R^A は、水素原子又はメチル基である。 R^1 は、水素原子又は酸不安定基である。 R^2 は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又は臭素以外のハロゲン原子である。 X^1 は、単結合若しくはフェニレン基、又はエステル基若しくはラクトン環を含んでもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基である。 X^2 は、 $-O-$ 、 $-O-CH_2-$ 又は $-NH-$ である。 m は、1 ~ 4 の整数である。 n は、0 ~ 3 の整数である。)

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

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

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

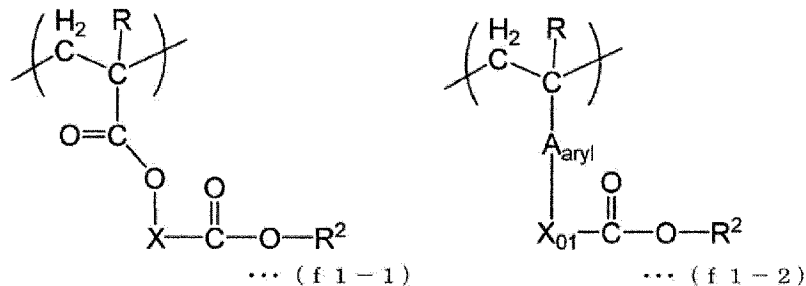
[0138] [化46]



[式中、R f 2 1は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、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。]

[0139] 前記構成単位（f 1）は、下記一般式（f 1 - 1）で表される構成単位、又は下記一般式（f 1 - 2）で表される構成単位を含む。

[0140] [化47]



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

[0141] 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。

[0142] 金属炭素結合および／または金属カルボキシレ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。

- [0143] 無機オキソ／ヒドロキソベースの組成物。
- [0144] コーティング溶液であって、有機溶媒；第一の有機金属組成物であって、式 $R_z S n O_{(2 - (z/2) - (x/2))} (OH)_x$ (ここで、 $0 < z \leq 2$ および $0 < (z + x) \leq 4$ である)、式 $R'_n S n X_{4-n}$ (ここで、 $n = 1$ または 2 である)、またはそれらの混合物によって表され、ここで、 R および R' が、独立して、 $1 \sim 31$ 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、および X が、 $S n$ に対する加水分解性結合を有する配位子またはそれらの組合せである、第一の有機金属組成物；および加水分解性の金属化合物であって、式 $M X'_v$ (ここで、 M が、元素周期表の第 $2 \sim 16$ 族から選択される金属であり、 $v = 2 \sim 6$ の数であり、および X' が、加水分解性の $M-X$ 結合を有する配位子またはそれらの組合せである) によって表される、加水分解性の金属化合物を含む、コーティング溶液。
- [0145] 有機溶媒と、式 $R S n O_{(3/2 - x/2)} (OH)_x$ (式中、 $0 < x < 3$) で表される第 1 の有機金属化合物とを含むコーティング溶液であって、前記溶液中に約 $0.0025 M \sim 1.5 M$ のスズが含まれ、 R が $3 \sim 31$ 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。
- [0146] 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。
- [0147] 露光は、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、例えば、 i 線、 $K r F$ エキシマレーザー、 $A r F$ エキシマレーザー、 $E U V$ （極端紫外線）または $E B$ （電子線）が使用されるが、本願のレジスト下層膜形成組成物は、 $E B$ （電子線）又は $E U V$ （極端紫外線）露光用に適用されることが好ましく、 $E U V$ （極端紫外線）露光用に適用されることが好ましい。現像にはアルカリ現像液が用いられ、現像温度 $5^\circ C \sim 50^\circ C$ 、現像時間 10 秒 ~ 300 秒から適宜選択される。アルカリ現像液としては、

例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。さらに、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適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、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及びコリンである。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。上記工程を経て、上記レジストがパターンニングされた基板が製造できる。

[0148] 次いで、形成したレジストパターンをマスクとして、前記レジスト下層膜をドライエッチングする。その際、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。その後基板を自体公知の方法（ドライエッチング法等）により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

[0149] 次に実施例を挙げ本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0150] 本明細書の下記合成例1、比較合成例1に示すポリマーの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと略称する）による測定結果である。測定には東ソー（株）製GPC装置を用い、測定条

件等は次のとおりである。

[0151] 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：テトラヒドロフラン（THF）

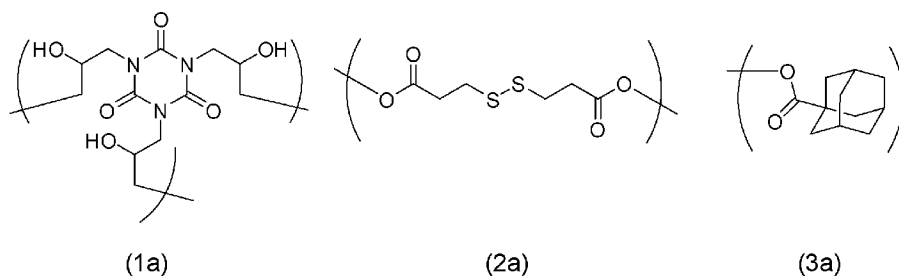
流量：1.0ml/分

標準試料：ポリスチレン（東ソー（株）製）

[0152] <合成例1>

トリグリシジルイソシアヌル酸（日産化学（株）製）8.00g、3,3'-ジチオジプロピオン酸（堺化学工業（株）製、商品名：DTDPA）4.75g、アダマンタンカルボン酸（東京化成工業（株）製）6.69g、テトラブチルホスホニウムブロマイド（ACROSS社製）0.31gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル79.00gに加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、80℃で24時間反応させ、ポリマー溶液を得た。当該ポリマー溶液は、室温に冷却しても白濁等を生じることはなく、プロピレングリコールモノメチルエーテルに対する溶解性は良好である。GPC分析を行ったところ、得られた溶液中のポリマーは標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量6,000であった。本合成例で得られたポリマーは、下記式（1a）、（2a）、（3a）で表される構造単位を有する。

[0153] [化48]

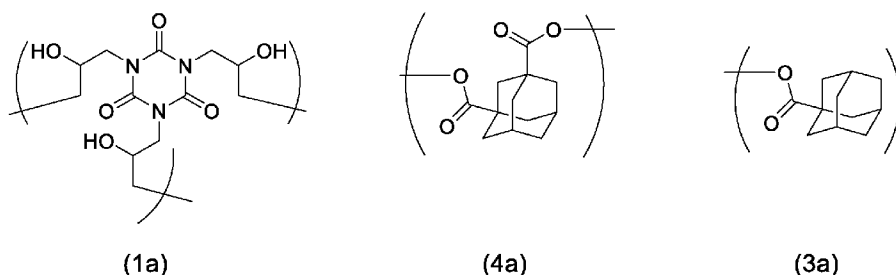


[0154] <合成例2>

トリグリシジルイソシアヌル酸（日産化学（株）製）8.00g、1,3-アダマンタンジカルボン酸（東京化成工業（株）製）4.73g、アダマ

ンタンカルボン酸（東京化成工業（株）製）6.69g、テトラブチルホスホニウムブロマイド（ACROSS社製）0.31gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル46.08gに加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、105℃で24時間反応させ、ポリマー溶液を得た。当該ポリマー溶液は、室温に冷却しても白濁等を生じることはなく、プロピレングリコールモノメチルエーテルに対する溶解性は良好である。GPC分析を行ったところ、得られた溶液中のポリマーは標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量8,000であった。本合成例で得られたポリマーは、下記式（1a）、（4a）、（3a）で表される構造単位を有する。

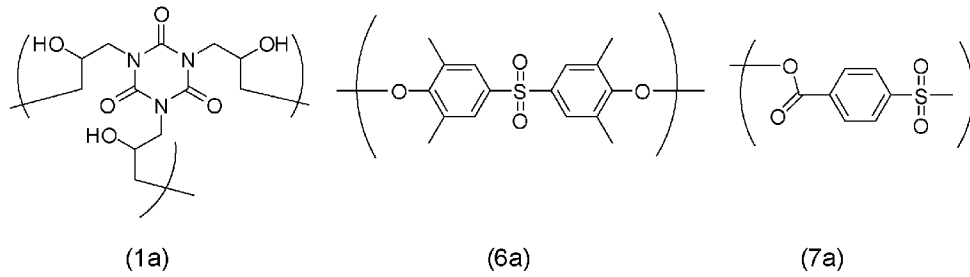
[0155] [化49]



[0156] <合成例3>

トリグリシジルイソシアヌル酸（日産化学（株）製）3.00g、2,2',6,6'-テトラメチルビスフェノールS（東京化成工業（株）製）2.44g、4-(メチルスルホニル)安息香酸（東京化成工業（株）製）2.78g、テトラブチルホスホニウムブロマイド（ACROSS社製）0.12gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル75.03gに加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、105℃で24時間反応させ、ポリマー溶液を得た。当該ポリマー溶液は、室温に冷却しても白濁等を生じることはなく、プロピレングリコールモノメチルエーテルに対する溶解性は良好である。GPC分析を行ったところ、得られた溶液中のポリマーは標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量3,000であった。本合成例で得られたポリマーは、下記式（1a）、（6a）、（7a）で表される構造単位を有する。

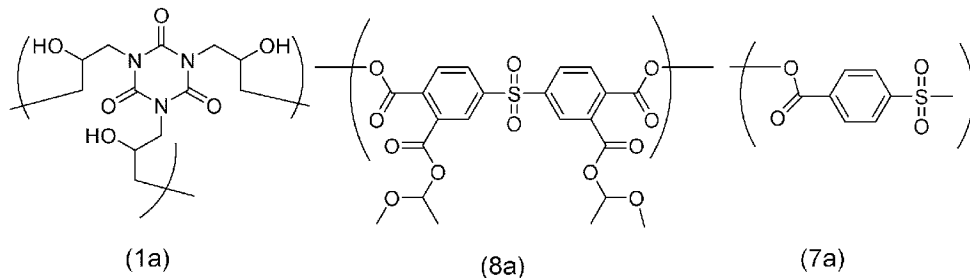
[0157] [化50]



[0158] <合成例4>

トリグリシジルイソシアヌル酸（日産化学（株）製）4.00g、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物（東京化成工業（株）製）4.72g、4-(メチルスルホニル)安息香酸（東京化成工業（株）製）2.63g、テトラブチルホスホニウムブロマイド（ACROSS社製）0.16gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル75.03g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、ポリマー溶液を得た。当該ポリマー溶液は、室温に冷却しても白濁等を生じることはなく、プロピレングリコールモノメチルエーテルに対する溶解性は良好である。GPC分析を行ったところ、得られた溶液中のポリマーは標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量7,000であった。本合成例で得られたポリマーは、下記式(1a)、(8a)、(7a)で表される構造単位を有する。

[0159] [化51]

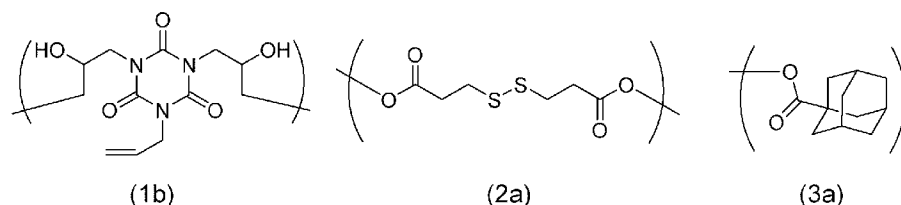


[0160] <比較合成例1>

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸（四国化成工業（株）製）3.00g、3,3'-ジチオジプロピオン酸（堺化学工業（株）製、商品名：D

T D P A) 1. 9 1 g、アダマンタンカルボン酸（東京化成工業（株）製）0. 5 7 g、テトラブチルホスホニウムブロマイド（ACROSS社製）0. 1 4 gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル6. 8 7 gに加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、1 0 5℃で8時間反応させ、ポリマー溶液を得た。当該ポリマー溶液は、室温に冷却しても白濁等を生じることはなく、プロピレングリコールモノメチルエーテルに対する溶解性は良好である。GPC分析を行ったところ、得られた溶液中のポリマーは標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量5, 0 0 0であった。本合成例で得られたポリマーは、下記式（1 b）、（2 a）、（3 a）で表される構造単位を有する。

[0161] [化52]

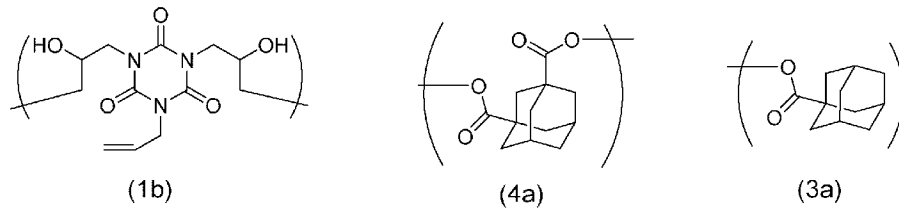


[0162] <比較合成例2>

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸（四国化成工業（株）製）3. 0 0 g、1, 3-アダマンタンジカルボン酸（東京化成工業（株）製）2. 0 4 g、アダマンタンカルボン酸（東京化成工業（株）製）0. 5 7 g、テトラブチルホスホニウムブロマイド（ACROSS社製）0. 0 4 gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル1 5. 0 8 gに加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、1 0 5℃で2 4時間反応させ、ポリマー溶液を得た。当該ポリマー溶液は、室温に冷却しても白濁等を生じることはなく、プロピレングリコールモノメチルエーテルに対する溶解性は良好である。GPC分析を行ったところ、得られた溶液中のポリマーは標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量8, 3 0 0であった。本合成例で得られたポリマーは、下記式（1 b）、（4 a）、（3 a）で表される構造単位を有する。

[0163]

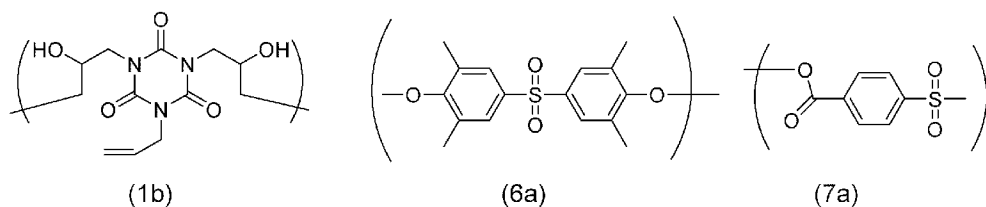
[化53]



[0164] <参考合成例3>

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸（四国化成工業（株）製）5.0 g、2, 2', 6, 6' -テトラメチルビスフェノールS（東京化成工業（株）製）4.64 g、4 -（メチルスルホニル）安息香酸（東京化成工業（株）製）1.07 g、テトラブチルホスホニウムブロマイド（ACROSS社製）0.06 gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル25.03 gに加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、105℃で24時間反応させ、ポリマー溶液を得た。当該ポリマー溶液は、室温に冷却しても白濁等を生じることはなく、プロピレングリコールモノメチルエーテルに対する溶解性は良好である。GPC分析を行ったところ、得られた溶液中のポリマーは標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量6,200であった。本合成例で得られたポリマーは、下記式（1b）、（6a）、（7a）で表される構造単位を有する。

[0165] [化54]

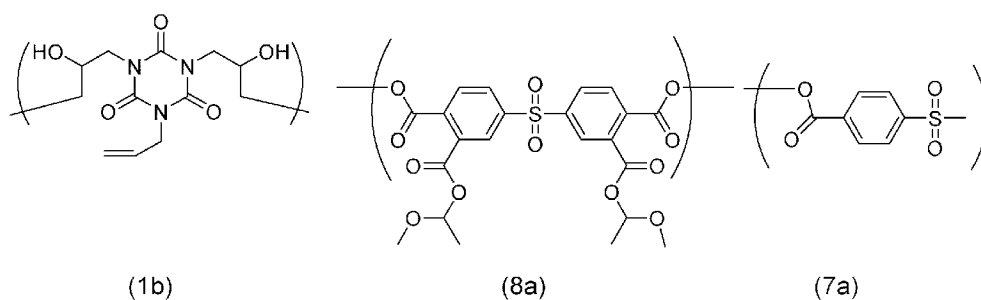


[0166] <比較合成例4>

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸（四国化成工業（株）製）3.0 g、3, 3', 4, 4' -ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物（東京化成工業（株）製）3.27 g、4 -（メチルスルホニル）安息香酸（東京化成工業（株）製）0.64 g、テトラブチルホスホニウムブロマイド

ド（ACROSS社製）0.03gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル27.66gに加え溶解させた。反応容器を窒素置換後、105℃で24時間反応させ、ポリマー溶液を得た。当該ポリマー溶液は、室温に冷却しても白濁等を生じることはなく、プロピレングリコールモノメチルエーテルに対する溶解性は良好である。GPC分析を行ったところ、得られた溶液中のポリマーは標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量8,300であった。本合成例で得られたポリマーは、下記式（1b）、（8a）、（7a）で表される構造単位を有する。

[0167] [化55]



[0168] <実施例1>

上記合成例1で得られたポリマー溶液0.43g（固形分：16.4重量％）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）製）0.02g、ピリジニウムフェノールスルホン酸0.003g、プロピレングリコールモノメチルエーテル44.5g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4.99gを加え溶解させた。その後孔径0.05μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物とした。

[0169] <実施例2>

上記合成例2で得られたポリマー溶液0.47g（固形分：17.8重量％）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）製）0.02g、ピリジニウムフェノールスルホン酸0.003g、プロピレングリコールモノメチルエーテル44.6g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4.99gを加え溶解させた。

その後孔径0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物とした。

[0170] <実施例3>

上記合成例3で得られたポリマー溶液0.47 g（固形分：18.3重量％）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）製）0.02 g、ピリジニウムフェノールスルホン酸0.003 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル44.6 g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4.99 gを加え溶解させた。その後孔径0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物とした。

[0171] <実施例4>

上記合成例4で得られたポリマー溶液0.48 g（固形分：17.7重量％）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）製）0.02 g、ピリジニウムフェノールスルホン酸0.003 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル44.4 g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4.99 gを加え溶解させた。その後孔径0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物とした。

[0172] <比較例1>

上記比較合成例1で得られたポリマー溶液0.47 g（固形分：18.0重量％）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）製）0.02 g、ピリジニウムフェノールスルホン酸0.003 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル44.6 g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4.99 gを加え溶解させた。その後孔径0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物とした。

[0173] <比較例2>

上記比較合成例2で得られたポリマー溶液0.47 g（固形分：18.0

重量%) 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) 製) 0.02 g、ピリジニウムフェノールスルホン酸 0.003 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 44.6 g 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 4.99 g を加え溶解させた。その後孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物とした。

[0174] <参考例 3>

上記参考合成例 3 で得られたポリマー溶液 0.43 g (固形分: 18.1 重量%) 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) 製) 0.02 g、ピリジニウムフェノールスルホン酸 0.003 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 43.0 g 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 4.99 g を加え溶解させた。その後孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物とした。

[0175] <比較例 4>

上記比較合成例 4 で得られたポリマー溶液 0.29 g (固形分: 26.7 重量%) 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) 製) 0.02 g、ピリジニウムフェノールスルホン酸 0.003 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 44.0 g 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 4.99 g を加え溶解させた。その後孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物とした。

[0176] [フォトレジスト溶剤への溶出試験]

実施例 1、実施例 2、実施例 3、実施例 4 及び比較例 1、比較例 2、参考例 3、比較例 4 のレジスト下層膜形成組成物を、それぞれ、スピナーにより、半導体基板であるシリコンウエハ上に塗布した。そのシリコンウエハをホットプレート上に配置し、205℃で1分間ベークし、レジスト下層膜 (膜厚 5 nm) を形成した。これらのレジスト下層膜をフォトレジストに使用す

る溶剤である乳酸エチル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルに浸漬し、それらの溶剤に不溶であることを確認した。

[0177] [電子線描画装置によるポジ型レジストパターンの形成]

実施例 1、実施例 2 及び比較例 1、比較例 2 のレジスト下層膜形成組成物を、スピナーを用いてシリコンウエハ上にそれぞれ塗布した。そのシリコンウエハを、ホットプレート上で 205℃、60 秒間ベークし、膜厚 5 nm のレジスト下層膜を得た。そのレジスト下層膜上に、EUV 用ポジ型レジスト溶液（メタクリルポリマー含有）をスピコートし、130℃で 60 秒間加熱し、EUV レジスト膜を形成した。そのレジスト膜に対し、電子線描画装置（ELS-G130）を用い、所定の条件で露光した。露光後、100℃で 60 秒間ベーク（PEB）を行い、クーリングプレート上で室温まで冷却し、アルカリ現像液（2.38% TMAH）で現像した後、26 nm ピラーパターン / 52 nm ピッチ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。上記レジストパターンの形成において、CD サイズ 31 nm のピラーパターンを形成した場合は「良好」と、ピラーパターンが倒れもしくは剥がれが見られた場合には「不良」と表示した。また、CD サイズ 31 nm のピラーパターンを形成するのに必要露光量を、比較例 1 を基準とした露光量規格値により比較した。

[0178] [表 1]

(表 1)

	CD サイズ 31 nm ピラーパターン	露光量規格値
実施例 1	良好	0.97
実施例 2	良好	0.97
比較例 1	不良	1.00
比較例 2	不良	0.99

実施例 1 及び実施例 2 のいずれにおいても比較例 1、比較例 2 と比較して、ピラーパターンの倒れや剥がれが抑制可能であり、良好なパターン形成能を有することが確認された。また、必要露光量も実施例 1 及び実施例 2 のい

ずれにおいても比較例 1、比較例 2 と比較して、より少ない露光量でパターン形成可能であることが確認された。

[0179] [電子線描画装置によるネガ型レジストパターンの形成]

膜上に実施例 3、実施例 4 及び比較例 4 のレジスト下層膜形成組成物を、スピナーを用いてシリコンウエハ上にそれぞれ塗布した。そのシリコンウエハを、ホットプレート上にて、205℃で60秒間ベークし、膜厚5nmのレジスト下層膜を得た。そのレジスト下層膜上に、EUV用ネガ型レジスト溶液をスピコートし、100℃で60秒間加熱し、EUVレジスト膜を形成した。そのレジスト膜に対し、電子線描画装置（ELS-G130）を用い、所定の条件で露光した。露光後、100℃で60秒間ベーク（PEB）を行い、クーリングプレート上で室温まで冷却し、酢酸ブチルで現像した後、23nmピラーパターン／46nmピッチのレジストパターンを形成した。レジストパターンの測長には走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジーズ製、CG4100）を用いた。このようにして得られたフォトリソ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、評価した。上記レジストパターンの形成において、CDサイズ20nmのピラーパターンを形成した場合は「良好」と、ピラーパターンが倒れもしくは剥がれが見られた場合には「不良」と表示した。また、CDサイズ31nmのピラーパターンを形成するのに必要露光量を比較した。

[0180] [表2]

(表2)

	CDサイズ20nmピラーパターン
実施例 3	良好
実施例 4	良好
比較例 4	不良

実施例 3、4 では比較例 4 と比較して、ピラーパターンの倒れや剥がれが抑制可能であり、良好なパターン形成能を有することが確認された。

[0181] 以上の結果から、本発明のレジスト下層膜形成組成物において、従来技術

と比較し、良好なリソグラフィー性能を示すことが分かった。

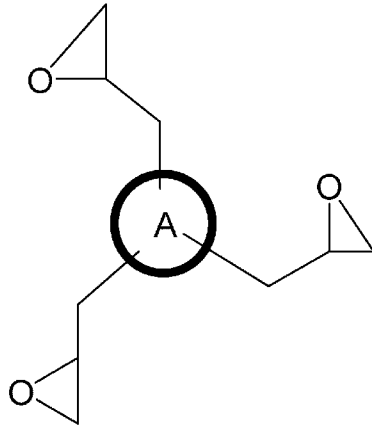
産業上の利用可能性

[0182] 本発明に係るレジスト下層膜形成組成物は、所望のレジストパターンを形成できるレジスト下層膜を形成するための組成物、及び該レジスト下層膜形成組成物を用いたレジストパターン付き基板の製造方法、半導体装置の製造方法を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 溶剂中に溶解した下記式（1）：

[化56]



式(1)

（式（1）中、Aは脂肪族環、芳香族環又は複素環を含む有機基を表す）で表される化合物（A）と、

エポキシ基と反応性を有する2つの官能基を有する化合物（B）と、

エポキシ基と反応性を有する1つの官能基を有する化合物（C）との反応生成物を含む、レジスト下層膜形成組成物。

[請求項2] 前記式（1）中のAが、複素環である、請求項1に記載のレジスト下層膜形成組成物。

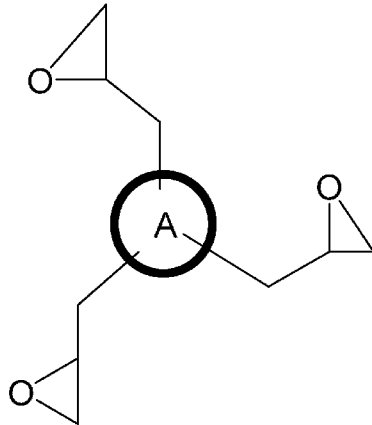
[請求項3] 前記複素環が、トリアジンである、請求項2に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項4] 前記化合物（B）が、脂肪族環、芳香族環、複素環、フッ素原子、ヨウ素原子又は硫黄原子を含む、エポキシ基と反応性を有する2つの官能基を有する化合物である、請求項1～3何れか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項5] 前記化合物（C）が、置換基で置換されていてもよい脂肪族環又は芳香族環を含む、エポキシ基と反応性を有する1つの官能基を有する化合物である、請求項1～4何れか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項6] 溶剤中に溶解した下記式（1）：

[化57]



式(1)

（式（1）中、Aは脂肪族環、芳香族環又は複素環を含む有機基を表す）で表される化合物（A）と、ジスルフィド結合を含まない、エポキシ基と反応性を有する2つの官能基を有する化合物（B）との反応生成物（a）を含む、レジスト下層膜形成組成物。

[請求項7] 酸発生剤をさらに含む、請求項1～6の何れか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項8] 架橋剤をさらに含む、請求項1～7の何れか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項9] 請求項1～8の何れか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物からなる塗布膜の焼成物であることを特徴とするレジスト下層膜。

[請求項10] 半導体基板上に請求項1～8何れか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物を塗布しバークしてレジスト下層膜を形成する工程、前記レジスト下層膜上にレジストを塗布しバークしてレジスト膜を形成する工程、前記レジスト下層膜と前記レジストで被覆された半導体基板を露光する工程、露光後の前記レジスト膜を現像し、パターンニングする工程を含む、パターンニングされた基板の製造方法。

[請求項11] 半導体基板上に、請求項1～8の何れか1項に記載のレジスト下層

膜形成組成物からなる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、
レジスト膜に対する光又は電子線の照射とその後の現像によりレジストパターンを形成する工程と、
形成された前記レジストパターンを介して前記レジスト下層膜をエッチングすることによりパターン化されたレジスト下層膜を形成する工程と、
パターン化された前記レジスト下層膜により半導体基板を加工する工程と、
を含むことを特徴とする、半導体装置の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/036900

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08G 59/14</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/11</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/26</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/027</i> (2006.01)i FI: G03F7/11 503; G03F7/26 511; C08G59/14; H01L21/30 574		
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; G03F7/26		
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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/151471 A1 (NISSAN CHEMICAL CORP) 08 August 2019 (2019-08-08) claims, paragraphs [0028], [0038]-[0069], example 3	1-3, 6-11
A		4-5
X	JP 2011-527460 A (AZ ELECTRONIC MATERIALS USA CORP) 27 October 2011 (2011-10-27) claims	6-11
A		1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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 07 December 2021		Date of mailing of the international search report 28 December 2021
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.

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1: WO 2019/151471 A1 (NISSAN CHEMICAL CORP.) 08 August 2019 (2019-08-08)

Document 2: JP 2011-527460 A (AZ ELECTRONIC MATERIALS USA CORP.) 27 October 2011 (2011-10-27)

The claims are classified into the following two inventions.

(Invention 1) Claims 1-5 and 7-11

The invention in claim 1 of the present application lacks novelty in light of document 1, and thus does not have a special technical feature. However, claim 4, which is dependent on claim 1, has the special technical feature in which a “compound (B) is a compound containing an aliphatic ring, an aromatic ring, a heterocyclic ring, a fluorine atom, an iodine atom, or a sulfur atom, and having two functional groups having reactivity with an epoxy group”.

Therefore, claims 1-5 and 7-11 are classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 6-11

Claims 6-11 (here, the parts classified as invention 1 are excluded) share, with claim 1 classified as invention 1, the common technical feature of a “compound (A) represented by the formula (1) and dissolved in a solvent”. However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosures of documents 1 and 2, and thus claims 6-11 do not have a special technical feature. Moreover, there do not exist other identical or corresponding special technical features between these inventions, and thus claims 6-11 cannot be classified as invention 1.

Therefore, claims 6-11 are classified as invention 2.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2021/036900

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2019/151471 A1	08 August 2019	US 2021/0063881 A1 claims, paragraphs [0099]-[0103], [0125]-[0160], example 3 CN 111670410 A TW 201940979 A	
JP 2011-527460 A	27 October 2011	WO 2010/004377 A1 claims CN 102056969 A KR 10-2011-0042262 A TW 201002793 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/14(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i; G03F 7/26(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i FI: G03F7/11 503; G03F7/26 511; C08G59/14; H01L21/30 574		
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; G03F7/26 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査でを使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2019/151471 A1 (日産化学株式会社) 08.08.2019 (2019-08-08) 請求の範囲, [0028], [0038] - [0069], 実施例3	1-3,6-11 4-5
X A	JP 2011-527460 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・ コーポレーション) 27.10.2011 (2011-10-27) [特許請求の範囲]	6-11 1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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	07.12.2021	国際調査報告の発送日 28.12.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 塚田 剛士 2H 8359 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

文献1：WO 2019/151471 A1（日産化学株式会社）08.08.2019(2019-08-08)

文献2：JP 2011-527460 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・コーポレーション）27.10.2011(2011-10-27)

請求の範囲は、以下の2つの発明に区分される。

（発明1）請求項1-5，7-11

本願の請求項1に係る発明は、文献1により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。しかしながら、請求項1の従属請求項である請求項4は、「化合物（B）が、脂肪族環、芳香族環、複素環、フッ素原子、ヨウ素原子又は硫黄原子を含む、エポキシ基と反応性を有する2つの官能基を有する化合物である」という特別な技術的特徴を有している。

したがって、請求項1-5，7-11を発明1に区分する。

（発明2）請求項6-11

請求項6-11（但し、発明1に区分される部分を除く）は、発明1に区分された請求項1と、「溶剤中に溶解した式（1）で表される化合物（A）」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1-2の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴を有しない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しないため、請求項6-11は発明1に区分できない。

したがって、請求項6-11を発明2に区分する。

- 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
- 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
- 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
- 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2021/036900

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/151471	A1	08.08.2019	US	2021/0063881	A1	
				Claims, [0099]-[0103], [0125]-[0160], Example3			
				CN	111670410	A	
				TW	201940979	A	

JP	2011-527460	A	27.10.2011	WO	2010/004377	A1	
				Claims			
				CN	102056969	A	
				KR	10-2011-0042262	A	
				TW	201002793	A	
