

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年4月4日(04.04.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/070786 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/11 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/033814

(22) 国際出願日: 2023年9月19日(19.09.2023)

(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 2022-157452 2022年9月30日(30.09.2022) JP

(71) 出願人: J S R 株式会社(JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山田 修平 (YAMADA,Shuhei);
〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 出井 慧

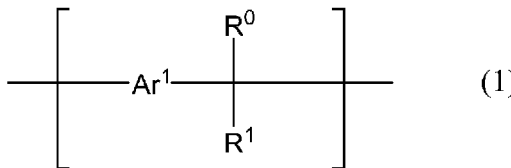
(DEI,Satoshi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 林優弥(HAYASHI,Yuya); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 秋田 隼平(AKITA,Shunpei); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 米田 英司(YONEDA,Eiji); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人ユニアス国際特許事務所(UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 新大阪MTビル1号館2階 Osaka (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,

(54) Title: RESIST UNDERLAYER FILM-FORMING COMPOSITION, AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

(54) 発明の名称: レジスト下層膜形成用組成物及び半導体基板の製造方法



(57) Abstract: Provided are: a resist underlayer film-forming composition which enables the formation of a resist underlayer film having excellent resist pattern rectangularity when the composition is exposed to extreme ultraviolet ray; and a method for manufacturing a semiconductor substrate using the composition. The resist underlayer film-forming composition is a composition for forming an underlayer film for a resist film which is subjected to the exposure to extreme ultraviolet ray, the composition comprising a compound having a iodine atom and a solvent, in which the compound having a iodine atom is a polymer having a repeating unit represented by formula (1), an aromatic-ring-containing compound having a iodine atom and having a molecular weight of 750 to 3000 inclusive, or a combination thereof, and the content ratio of the compound having a iodine atom in components other than the solvent in the underlayer film-forming composition is 50% by mass or more. (In formula (1), Ar¹ represents a bivalent group having a 5- to 40-membered aromatic ring; R⁰ represents a hydrogen atom or a monovalent organic group having 1 to 40 carbon atoms; and R¹ represents a monovalent organic group having 1 to 40 carbon atoms; in which at least one of Ar¹, R⁰ and R¹ has a iodine atom.)

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 極端紫外線での露光に供した際にレジストパターン矩形性に優れるレジスト下層膜を形成可能なレジスト下層膜形成用組成物及びそれを用いる半導体基板の製造方法を提供する。極端紫外線での露光に供されるレジスト膜の下層膜形成用組成物であって、ヨウ素原子を有する化合物と、溶媒とを含み、上記ヨウ素原子を有する化合物が、下記式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体、ヨウ素原子を有する分子量が750以上3000以下の芳香環含有化合物又はこれらの組み合わせであり、上記下層膜形成用組成物における溶媒以外の成分に占める上記ヨウ素原子を有する化合物の含有割合が50質量%以上である、レジスト下層膜形成用組成物。(式(1)中、 Ar^1 は、環員数5~40の芳香環を有する2価の基である。 R^0 は、水素原子又は炭素数1~40の1価の有機基である。 R^1 は、炭素数1~40の1価の有機基である。 Ar^1 、 R^0 及び R^1 の少なくとも1つがヨウ素原子を有する。)

明 細 書

発明の名称：

レジスト下層膜形成用組成物及び半導体基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、レジスト下層膜形成用組成物及び半導体基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造にあつては、例えば、基板上に有機下層膜、ケイ素含有膜などのレジスト下層膜を介して積層されたレジスト膜を露光及び現像してレジストパターンを形成する多層レジストプロセスが用いられている。このプロセスでは、このレジストパターンをマスクとしてレジスト下層膜をエッチングし、得られたレジスト下層膜パターンをマスクとしてさらに基板をエッチングすることで、半導体基板に所望のパターンを形成することができる。

[0003] 近年、半導体デバイスの高集積化がさらに進んでおり、使用する露光光がKrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）から、極端紫外線（13.5nm、以下、「EUV」ともいう。）へと短波長化される傾向にある。このようなEUV露光におけるレジスト下層膜形成用組成物について、種々の検討が行われている（国際公開第2021/157551号参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2021/157551号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 極端紫外線の露光、現像により形成されるレジストパターンの線幅の微細化が進展している中、レジスト膜底部でのパターンの裾引きを抑制してレジ

ストパターンの矩形性を確保するレジストパターン矩形性が要求されている。

[0006] 本発明は以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、極端紫外線での露光に供した際にレジストパターン矩形性に優れるレジスト下層膜を形成可能なレジスト下層膜形成用組成物及びそれを用いる半導体基板の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

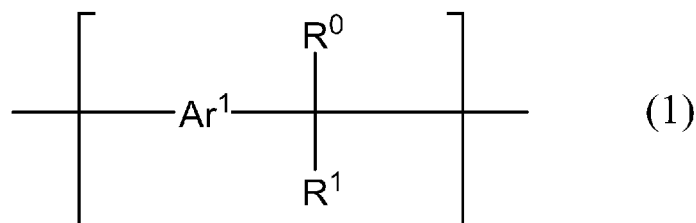
[0007] 本発明は、一実施形態において、
極端紫外線での露光に供されるレジスト膜の下層膜形成用組成物であって、

ヨウ素原子を有する化合物（以下、「[A] 化合物」ともいう。）と、
溶媒（以下、「[B] 溶媒」ともいう。）と
を含み、

上記ヨウ素原子を有する化合物が、下記式（１）で表される繰り返し単位を有する重合体（以下、「[A 1] 重合体」ともいう。）、ヨウ素原子を有する分子量が 7 5 0 以上 3 0 0 0 以下の芳香環含有化合物（以下、「[A 2] 芳香環含有化合物」ともいう。）又はこれらの組み合わせであり、

上記下層膜形成用組成物における溶媒以外の成分に占める上記ヨウ素原子を有する化合物の含有割合が 5 0 質量％以上である、レジスト下層膜形成用組成物に関する。

[化1]



（式（１）中、 Ar^1 は、環員数 5 ～ 4 0 の芳香環を有する 2 価の基である。
 R^0 は、水素原子又は炭素数 1 ～ 4 0 の 1 価の有機基である。 R^1 は、炭素数

1～40の1価の有機基である。 Ar^1 、 R^0 及び R^1 の少なくとも1つがヨウ素原子を有する。)

[0008] 本発明は、他の実施形態において、

基板に直接又は間接にレジスト下層膜形成用組成物を塗工する工程と、
上記レジスト下層膜形成用組成物塗工工程により形成されたレジスト下層膜にレジスト膜形成用組成物を塗工する工程と、

上記レジスト膜形成用組成物塗工工程により形成されたレジスト膜を極端紫外線により露光する工程と、

少なくとも上記露光されたレジスト膜を現像する工程と

を備え、

上記レジスト下層膜形成用組成物が、

ヨウ素原子を有する化合物と、

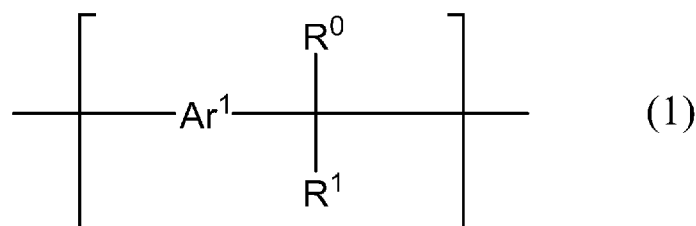
溶媒と

を含み、

上記ヨウ素原子を有する化合物が、下記式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体、ヨウ素原子を有する分子量が750以上3000以下の芳香環含有化合物又はこれらの組み合わせであり、

上記下層膜形成用組成物における溶媒以外の成分に占める上記ヨウ素原子を有する化合物の含有割合が50質量%以上である、半導体基板の製造方法に関する。

[化2]



(式(1)中、 Ar^1 は、環員数5～40の芳香環を有する2価の基である。 R^0 は、水素原子又は炭素数1～40の1価の有機基である。 R^1 は、炭素数1～40の1価の有機基である。 Ar^1 、 R^0 及び R^1 の少なくとも1つがヨウ

素原子を有する。)

発明の効果

[0009] 当該レジスト下層膜形成用組成物によれば、レジストパターン矩形性に優れるレジスト下層膜を形成することができる。当該半導体基板の製造方法によれば、レジストパターン矩形性に優れるレジスト下層膜を形成可能なレジスト下層膜形成用組成物を用いるため、半導体基板を効率的に製造することができる。従って、これらは、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造等に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の各実施形態に係るレジスト下層膜形成用組成物及び半導体基板の製造方法について詳説する。実施形態において好適な態様の組み合わせもまた好ましい。

[0011] 《レジスト下層膜形成用組成物》

当該レジスト下層膜形成用組成物（以下、単に「組成物」ともいう。）は、極端紫外線での露光に供されるレジスト膜の下層膜形成用組成物として用いられ、[A] 化合物と[B] 溶媒とを含有する。当該組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において、任意成分を含有していてもよい。

[0012] 以下、当該組成物が含有する各成分について説明する。

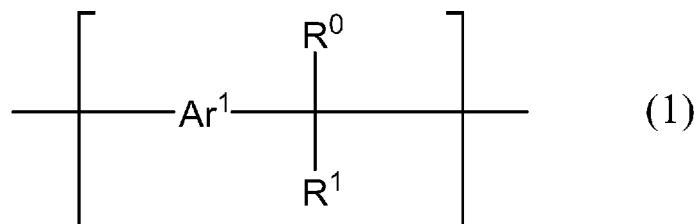
[0013] <[A] 化合物>

[A] 化合物は、ヨウ素原子を有する化合物であり、[A 1] 重合体、[A 2] 芳香環含有化合物（ただし、[A 1] 重合体に該当する化合物を除く。）又はこれらの組み合わせである。[A 1] 重合体及び[A 2] 芳香環含有化合物はそれぞれ1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0014] （[A 1] 重合体）

[A] 化合物としての[A 1] 重合体は、下記式（1）で表される繰り返し単位を有する重合体である。[A 1] 重合体は、下記式（1）で表される繰り返し単位を2種以上有していてもよい。

[化3]



(式(1)中、 Ar^1 は、環員数5～40の芳香環を有する2価の基である。 R^0 は、水素原子又は炭素数1～40の1価の有機基である。 R^1 は、炭素数1～40の1価の有機基である。 Ar^1 、 R^0 及び R^1 の少なくとも1つがヨウ素原子を有する。)

[0015] [A1] 重合体において、 Ar^1 、 R^0 及び R^1 の少なくとも1つがヨウ素原子を有する。 Ar^1 及び R^1 の少なくとも1つがヨウ素原子を有することが好ましく、 R^1 がヨウ素原子を有することがより好ましい。主鎖部分及び側鎖部分のいずれでも極端紫外線の吸収効率の高いヨウ素原子による二次電子発生効率の向上効果（ひいては感度向上効果）が得られるものの、自由度の高い側鎖部分にヨウ素原子を導入することで、より感度を高めることができる。

[0016] 上記式(1)中、 Ar^1 における環員数5～40の芳香環としては、例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナレン環、フェナントレン環、ピレン環、フルオレン環、ペリレン環、コロネン環等の芳香族炭化水素環、フラン環、ピロール環、チオフェン環、ホスホール環、ピラゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、プリダジン環、トリアジン環等の複素芳香環、又はこれらの組み合わせ等が挙げられる。上記芳香環は、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナレン環、フェナントレン環、ピレン環、フルオレン環及びペリレン環からなる群より選ばれる少なくとも1つの芳香族炭化水素環であることが好ましい。

[0017] 本明細書において、「環員数」とは、環を構成する原子の数をいう。例えば、ビフェニル環の環員数は12であり、ナフタレン環の環員数は10であり、フルオレン環の環員数は13である。「多環縮合芳香環」とは、複数の

芳香環が辺（隣接する2つの炭素原子間の結合）を共有する形で構成された多環性の芳香族炭化水素をいう。

[0018] 上記式(1)中、 A_{r1} で表される環員数5～40の芳香環を有する2価の基としては、上記 A_{r1} における環員数5～40の芳香環又は当該芳香環と鎖状構造との組み合わせから2個の水素原子を除いた基等が好適に挙げられる。芳香環を組み合わせる場合、芳香環同士は縮合環構造のほか、単結合で結合していてもよい。

[0019] 鎖状構造としては、炭素数1～20の鎖状炭化水素を好適に採用することができる。炭素数1～20の鎖状炭化水素としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン、オクタン等が挙げられる。これらは直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。中でも、炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルカンが好ましい。

[0020] 上記式(1)中、 R^0 及び R^1 で表される炭素数1～40の1価の有機基としては、例えば、炭素数1～20の1価の炭化水素基、この炭化水素基の炭素-炭素間若しくは上記炭化水素基の末端に2価のヘテロ原子含有基を有する基、上記炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部を1価のヘテロ原子含有基で置換した基又はこれらの組み合わせ等があげられる。

[0021] 炭素数1～20の1価の炭化水素基としては、例えば、炭素数1～20の1価の鎖状炭化水素基、炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基、炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基又はこれらの組み合わせ等があげられる。

[0022] 本明細書において、「炭化水素基」には、鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基が含まれる。この「炭化水素基」には、飽和炭化水素基及び不飽和炭化水素基が含まれる。「鎖状炭化水素基」とは、環構造を含まず、鎖状構造のみで構成された炭化水素基を意味し、直鎖状炭化水素基及び分岐鎖状炭化水素基の両方を含む。「脂環式炭化水素基」とは、環構造としては脂環構造のみを含み、芳香環構造を含まない炭化水素基を意味し、単環の脂環式炭化水素基及び多環の脂環式炭化水素基の両方を含む（ただ

し、脂環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造を含んでいてもよい)。「芳香族炭化水素基」とは、環構造として芳香環構造を含む炭化水素基を意味する(ただし、芳香環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に脂環構造や鎖状構造を含んでいてもよい)。

[0023] 炭素数1～20の1価の鎖状炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等のアルキル基；エテニル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等のアルキニル基などが挙げられる。

[0024] 炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；シクロプロペニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等のシクロアルケニル基；ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基等の橋かけ環飽和炭化水素基；ノルボルネニル基、トリシクロデセニル基等の橋かけ環不飽和炭化水素基などが挙げられる。

[0025] 炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基等が挙げられる。

[0026] 2価又は1価のヘテロ原子含有基を構成するヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子、ハロゲン原子等があげられる。ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子があげられる。

[0027] 2価のヘテロ原子含有基としては、例えば、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、又はこれらを組み合わせた基等があげられる。

[0028] 1価のヘテロ原子含有基としては、例えば、ヒドロキシ基、スルファニル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等があげられる。

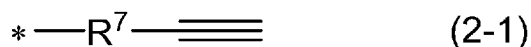
[0029] 上記R⁰は水素原子であることが好ましい。

[0030] 上記R¹は環員数5～40の芳香環を有することが好ましい。上記R¹にお

ける環員数5～40の芳香環としては、上記A^{r1}における環員数5～40の芳香環を好適に採用することができる。この場合、上記芳香環の水素原子の少なくとも1つがヨウ素原子で置換されていることが好ましい。上記芳香環上のヨウ素原子の数は、当該組成物の溶解性の点から、1～4の整数が好ましく、1～3の整数がより好ましく、1又は2がさらに好ましい。

[0031] [A1] 重合体は、ヒドロキシ基、下記式(2-1)で表される基及び下記式(2-2)で表される基からなる群より選ばれる少なくとも1つの基(以下、下記式(2-1)で表される基又は下記式(2-2)で表される基を「基(α)」ともいう。)を有することが好ましい。

[化4]



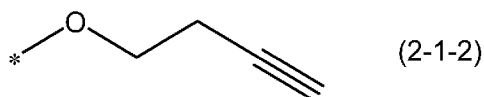
(式(2-1)及び(2-2)中、R⁷は、それぞれ独立して、炭素数1～20の2価の有機基又は単結合である。*は芳香環における炭素原子との結合手である。)

[0032] 上記式(2-1)及び(2-2)中、R⁷で表される炭素数1～20の2価の有機基としては、上記式(1)のR⁰及びR¹で表される炭素数1～40の1価の有機基のうち炭素数1～20に対応する構造から水素原子を1個除いた基を好適に採用することができる。

[0033] R⁷としてはメタンジイル基、エタンジイル基、フェニレン基等の炭素数1～10の2価の炭化水素基、—O—又はこれらの組み合わせが好ましく、メタンジイル基、又はメタンジイル基と—O—との組み合わせがより好ましい。

[0034] [A] 化合物としての[A1]重合体は、上記式(2-1)で表される基を有し、該基は下記式(2-1-1)、下記式(2-1-2)で表されることが好ましい。式中、*は上記式(2-1)と同義である。

[化5]



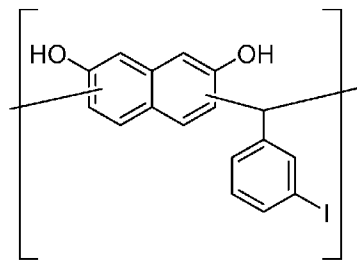
[0035] 上記式(1)の $A r^1$ 、 R^0 及び R^1 のうちの少なくとも1つは、ヒドロキシ基又は上記基(α)を有することが好ましい。少なくとも $A r^1$ 及び R^1 のうちの少なくとも1つがヒドロキシ基又は基(α)を有することが好ましい。

[0036] $A r^1$ 、 R^0 及び R^1 は、ヒドロキシ基及び上記基(α)以外の置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば炭素数1～10の1価の鎖状炭化水素基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等のアリールオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基等のアルコキシカルボニルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基等のアシル基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシ基などが挙げられる。

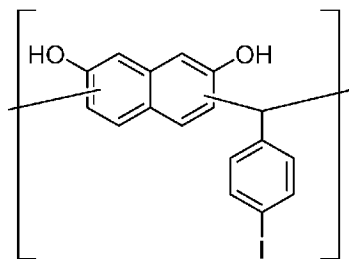
[0037] 上記式(1)で表される繰り返し単位としては、例えば下記式(1-1)～(1-32)で表される繰り返し単位等が挙げられる。

[0038]

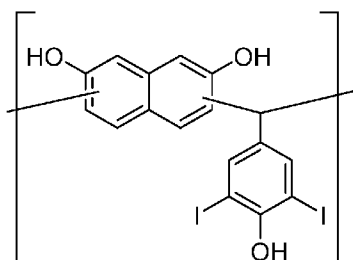
[化6]



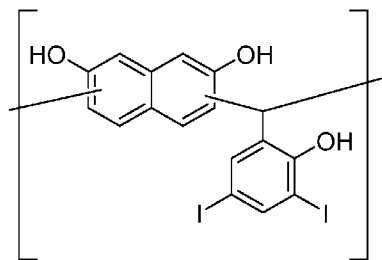
(1-1)



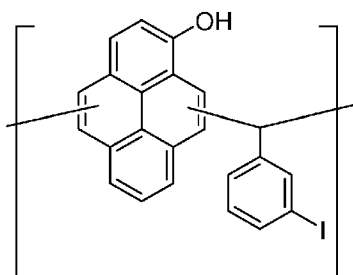
(1-2)



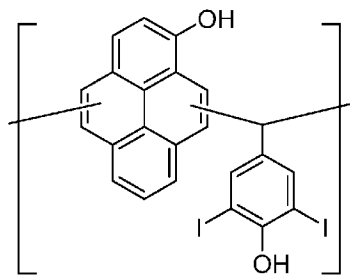
(1-3)



(1-4)



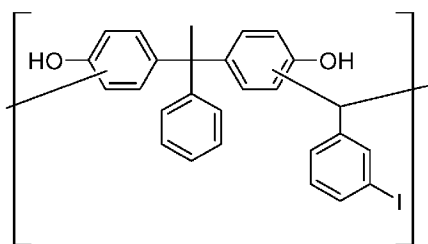
(1-5)



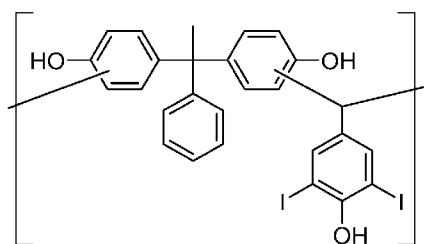
(1-6)

[0039]

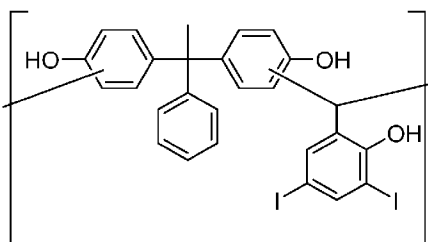
[化7]



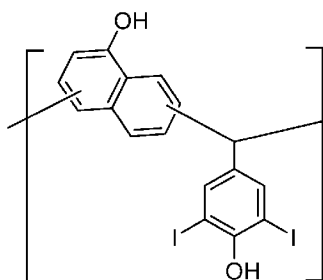
(1-7)



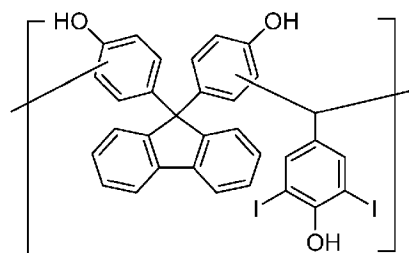
(1-8)



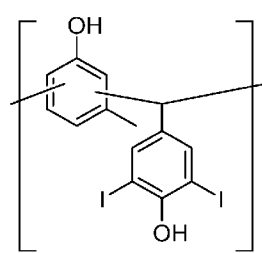
(1-9)



(1-10)



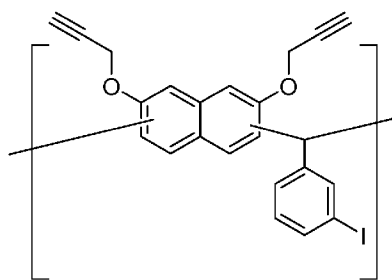
(1-11)



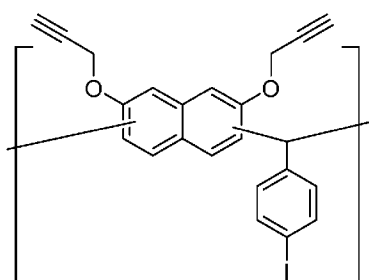
(1-12)

[0040]

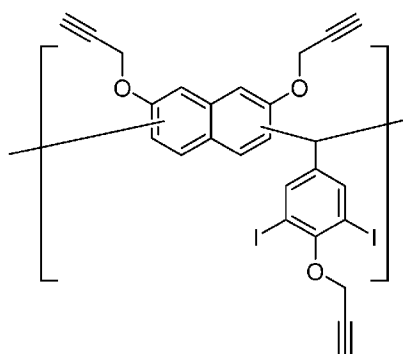
[化8]



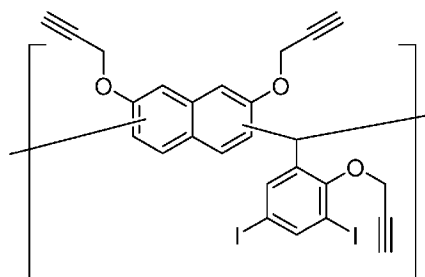
(1-13)



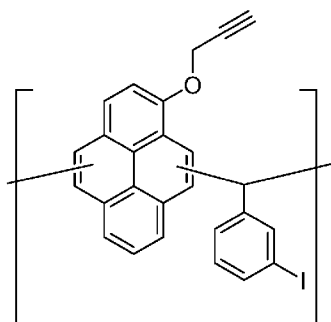
(1-14)



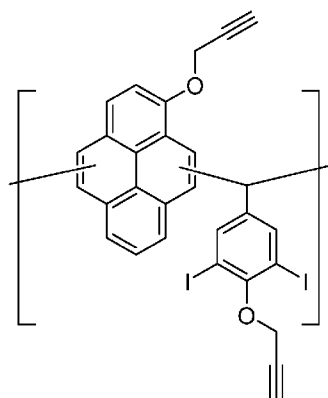
(1-15)



(1-16)



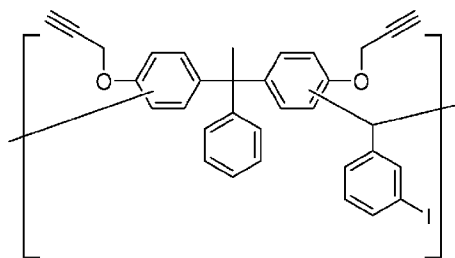
(1-17)



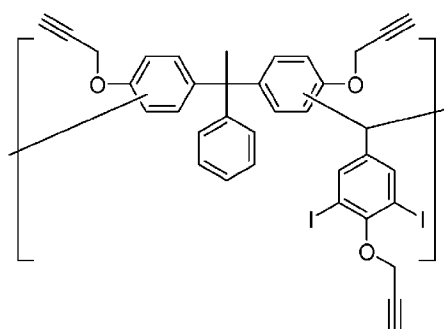
(1-18)

[0041]

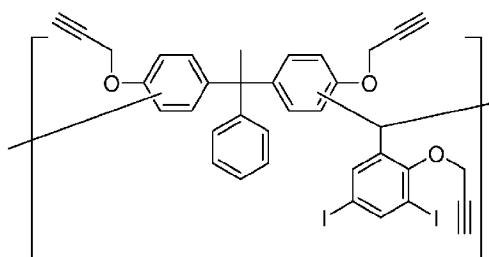
[化9]



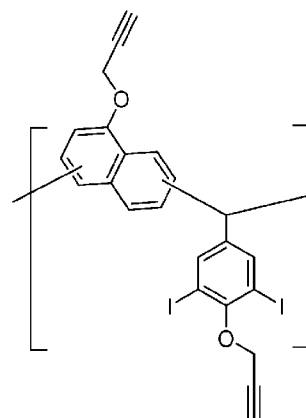
(1-19)



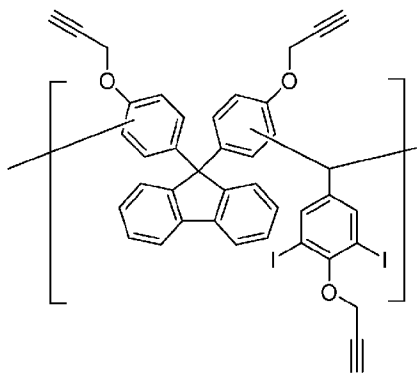
(1-20)



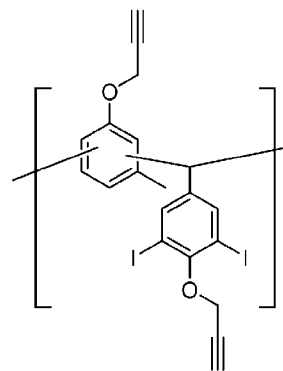
(1-21)



(1-22)



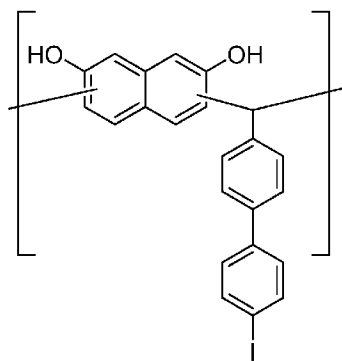
(1-23)



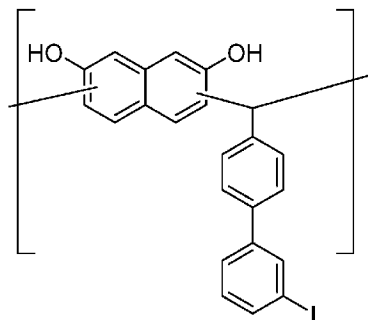
(1-24)

[0042]

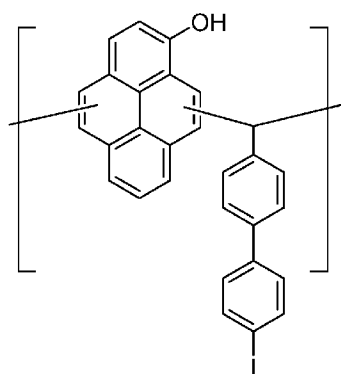
[化10]



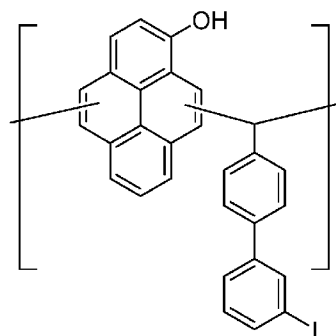
(1-25)



(1-26)



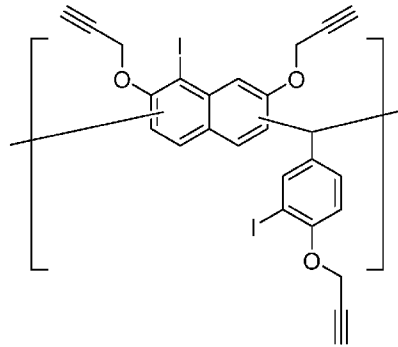
(1-27)



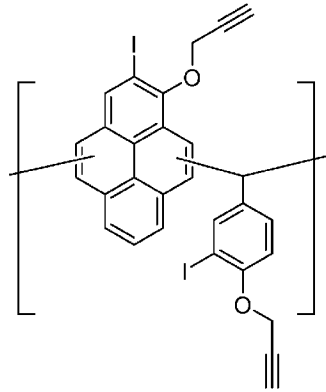
(1-28)

[0043]

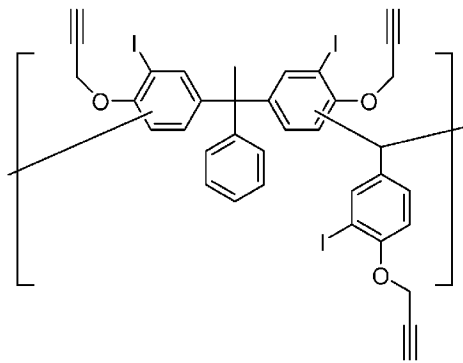
[化11]



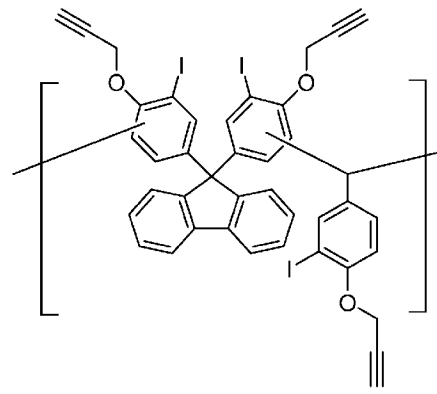
(1-29)



(1-30)



(1-31)



(1-32)

[0044] 中でも、上記式（１－１）～（１－２４）で表される繰り返し単位が好ましい。

[0045] [A 1] 重合体の重量平均分子量の下限としては、５００が好ましく、１０００がより好ましく、１５００がさらに好ましい。上記分子量の上限としては、１００００が好ましく、７０００がより好ましく、５０００がさらに好ましい。なお、重量平均分子量の測定方法は、実施例の記載による。

[0046] （[A 1] 重合体の製造方法）

[A 1] 重合体は、代表的に、上記式（１）の Ar^1 を与えるフェノール性水酸基を有する前駆体としての芳香環化合物と、上記式（１）の R^0 及び R^1 を与える前駆体としてのアルデヒド誘導体との酸付加縮合により製造することができる。さらに、上記式（２－１）又は（２－２）で表される基（ α ）

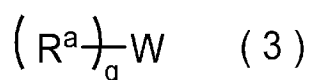
に対応するハロゲン化炭化水素へのフェノール性水酸基による求核置換反応により、置換基として基（ α ）を導入した〔A 1〕重合体を製造することができる。酸触媒としては特に限定されず、公知の無機酸及び有機酸を用いることができる。反応後、分離、精製、乾燥等を経て〔A 1〕重合体を得ることができる。反応溶媒としては、後述の〔B〕溶媒を好適に採用することができる。

[0047] （〔A 2〕芳香環含有化合物）

〔A 2〕芳香環含有化合物は、ヨウ素原子を有し、かつ分子量が750以上3000以下の化合物である限り特に限定されない（ただし、〔A 1〕重合体に該当する化合物を除く。）。〔A 2〕芳香環含有化合物の分子量の下限としては、750が好ましく、950がより好ましく、1050がさらに好ましい。上記分子量の上限としては、3000が好ましく、2500がより好ましく、2000がさらに好ましい。

[0048] 〔A 2〕芳香環含有化合物は、下記式（3）で表される化合物であることが好ましい。

[化12]



（上記式（3）中、

Wは、置換又は非置換の環員数5～60の芳香環を含むq個の基である。

R^aは、環員数5～40の芳香環を含む1個の基である。

qは1～10の整数である。qが2以上である場合、複数のR^aは、互いに同一又は異なる。

W及び1又は複数のR^aのうちの少なくとも1つはヨウ素原子を有する。）

[0049] 上記式（3）において、1又は複数のR^aがヨウ素原子を有することが好ましく、複数のR^aのうちの少なくとも1つがヨウ素原子を有することがより好ましく、複数のR^aの全てがヨウ素原子を有することがさらに好ましい。

[0050] 上記Wにおける環員数5～60の芳香環としては、上記式（1）のA^{r1}に

おける環員数5～40の芳香環を環員数60まで拡張した芳香環を好適に採用することができる。Wで表される置換又は非置換の環員数5～60の芳香環を含むq個の基としては、上記環員数5～60の芳香環からq個の水素原子を除いた基が挙げられる。Wが置換基を有する場合の置換基としては、ヒドロキシ基、上記基(α)及びこれら以外の置換基として挙げた上記置換基を好適に採用することができる。

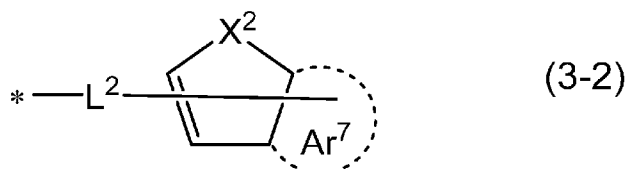
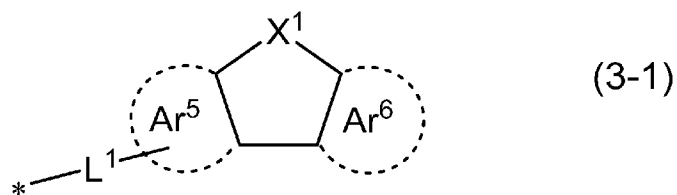
[0051] 上記Wの芳香環は、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナレン環、フェナントレン環、ピレン環、フルオレン環、ペリレン環及びコロネン環からなる群より選ばれる少なくとも1つの芳香族炭化水素環であることが好ましい。

[0052] 上記Wがヨウ素原子を有する場合、上記Wにおける芳香環の水素原子の少なくとも1つがヨウ素原子で置換されていることが好ましい。

[0053] 上記R^aにおける環員数5～40の芳香環としては、上記式(1)のAr¹における環員数5～40の芳香環を好適に採用することができる。R^aで表される環員数5～40の芳香環を含む1個の基としては、上記環員数5～40の芳香環から1個の水素原子を除いた基が挙げられる。上記R^aの芳香環は、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナレン環、フェナントレン環、ピレン環、フルオレン環、ペリレン環及びコロネン環からなる群より選ばれる少なくとも1つの芳香族炭化水素環であることが好ましい。R^aが置換基を有する場合の置換基としては、ヒドロキシ基、上記基(α)及びこれら以外の置換基として挙げた上記置換基を好適に採用することができる。

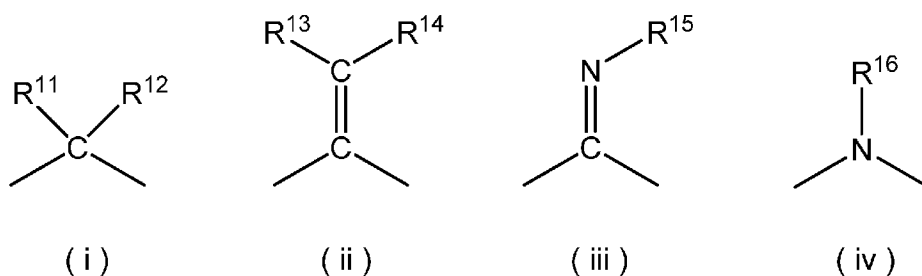
[0054] 上記R^aは、下記式(3-1)又は(3-2)で表される基であることが好ましい。

[化13]



(式(3-1)及び(3-2)中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立して、下記式(i)、(ii)、(iii)又は(iv)で表される基である。 Ar^5 、 Ar^6 及び Ar^7 は、それぞれ独立して、上記式(3-1)及び(3-2)における隣接する2つの炭素原子とともに縮合環構造を形成する置換又は非置換の環員数6～20の芳香環である。 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立して、単結合又は芳香環を有する2価の有機基である。 $*$ は、上記式(3)のWにおける炭素原子との結合手である。)

[化14]



(式(i)中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～20の1価の有機基である。 R^{11} 及び R^{12} のうちの少なくとも1つがヨウ素原子有する。

式(ii)中、 R^{13} は、水素原子又は炭素数1～20の1価の有機基である。 R^{14} は、炭素数1～20の1価の有機基である。 R^{13} 及び R^{14} のうちの

少なくとも1つがヨウ素原子有する。

式 (i i i) 中、 R^{15} は、ヨウ素原子を有する炭素数1～20の1価の有機基である。

式 (i v) 中、 R^{16} は、水素原子又はヨウ素原子を有する炭素数1～20の1価の有機基である。)

[0055] 上記式 (3-1) 及び (3-2) 中、 Ar^5 、 Ar^6 及び Ar^7 (以下、「 $Ar^5 \sim Ar^7$ 」と表記することもある。) は、それぞれ独立して、上記式 (3-1) 及び (3-2) における隣接する2つの炭素原子とともに縮合環構造を形成する置換又は非置換の環員数6～20の芳香環である。 $Ar^5 \sim Ar^7$ における環員数6～20の芳香環としては、上記式 (1) の Ar^1 における環員数5～40の芳香環のうち環員数6～20に対応する芳香環を好適に採用することができる。

[0056] $Ar^5 \sim Ar^7$ が置換基を有する場合の置換基としては、ヒドロキシ基、上記基 (α) 及びこれら以外の置換基として挙げた上記置換基を好適に採用することができる。

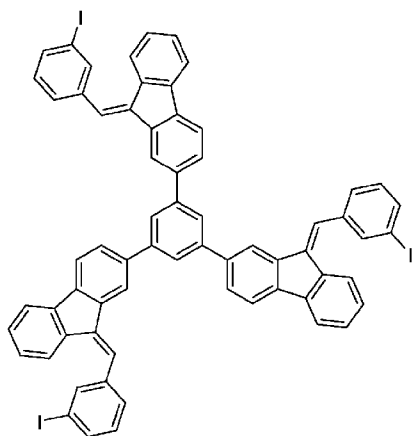
[0057] 上記式 (i)、(i i)、(i i i) 及び (i v) において、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} (以下、「 $R^{11} \sim R^{16}$ 」と表記することもある。) で表される炭素数1～20の1価の有機基としては、上記式 (1) の R^0 及び R^1 で表される炭素数1～40の1価の有機基のうち炭素数1～20に対応する基が挙げられる。

[0058] 上記式 (i) における R^{11} 及び R^{12} のうちの少なくとも1つ、上記式 (i i) における R^{13} 及び R^{14} のうちの少なくとも1つ、上記式 (i i i) における R^{15} 並びに上記式 (i v) における R^{16} は、それぞれ環員数5～40の芳香環を有することが好ましい。上記環員数5～40の芳香環としては、上記式 (1) の Ar^1 における環員数5～40の芳香環を好適に採用することができる。この場合、上記芳香環の水素原子の少なくとも1つがヨウ素原子で置換されていることが好ましい。上記芳香環上のヨウ素原子の数は、1～4の整数が好ましく、1～3の整数がより好ましく、1又は2がさらに好まし

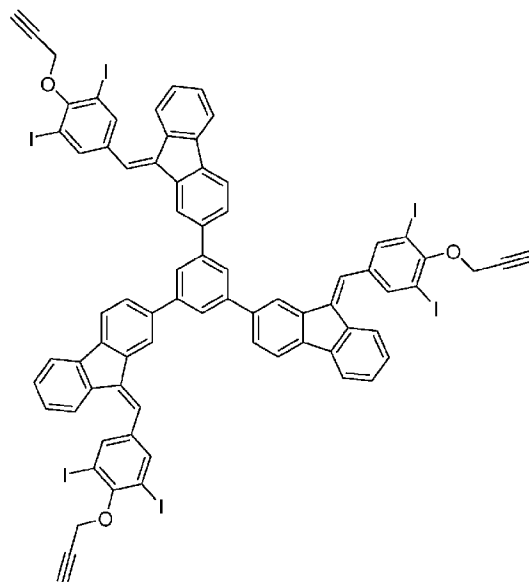
い。

- [0059] 上記式(3-1)及び(3-2)中、 L^1 及び L^2 における芳香環を有する2価の有機基としては、上記式(1)の A_{r^1} における環員数5~40の芳香環から2個の水素原子を除いた置換又は非置換の基(以下、「基(β)」ともいう。)が好適に挙げられる。 L^1 及び L^2 で表される芳香環を有する2価の有機基としては、当該基(β)と上記 R^{11} ~ R^{16} で表される炭素数1~20の1価の有機基から1個の水素原子を除いた基とを組み合わせた基であってもよい。 L^1 及び L^2 で表される芳香環を有する2価の有機基としては、置換又は非置換の環員数6~12のアレーンジイル基、置換又は非置換の炭素数2~10のアルケンジイル基、炭素数2~10のアルキンジイル基又はこれらの組み合わせが好ましく、ベンゼンジイル基、ナフタレンジイル基、エチレンジイル基、エチンジイル基又はこれらの組み合わせがより好ましく、ベンゼンジイル基又はベンゼンジイル基とエチンジイル基との組み合わせがさらに好ましい。
- [0060] 上記式(3-1)及び(3-2)中、 L^1 及び L^2 は単結合であることが好ましい。
- [0061] [A2] 芳香環含有化合物としては、例えば下記式(3-1)~(3-9)で表される化合物等が挙げられる。式中、Rを示す構造に添えた数字は[A2] 芳香環含有化合物中でのモル比を表す。
- [0062]

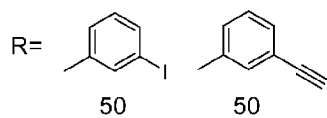
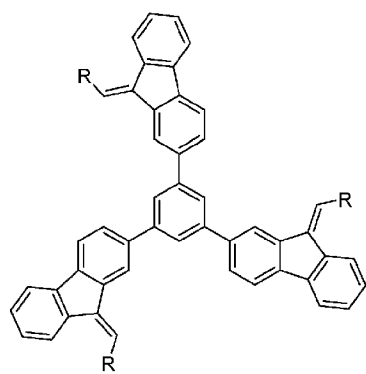
[化15]



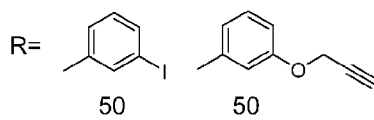
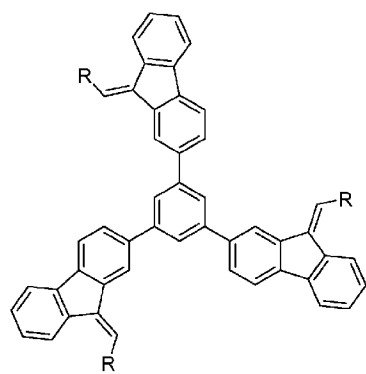
(3-1)



(3-2)



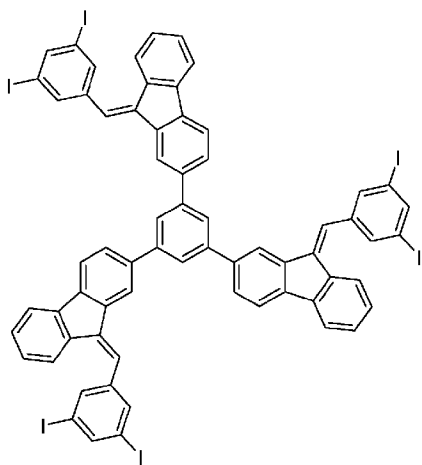
(3-3)



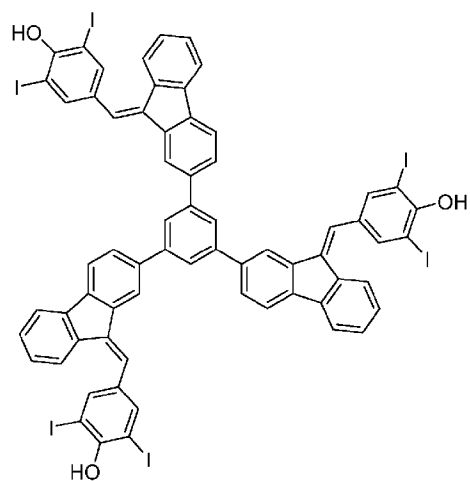
(3-4)

[0063]

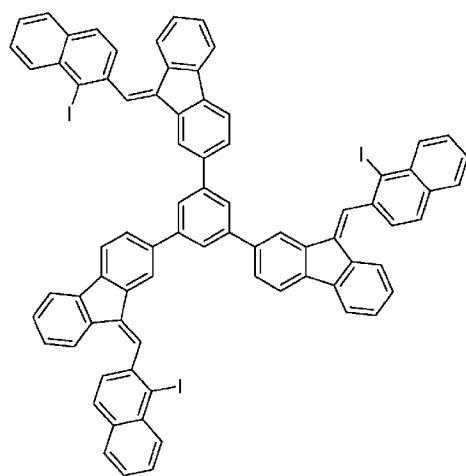
[化16]



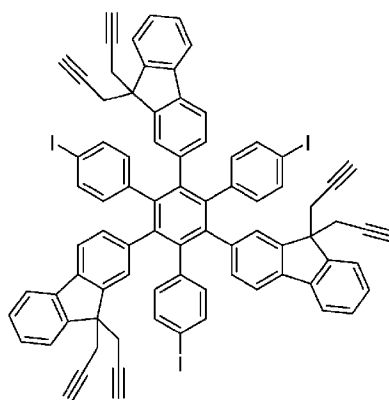
(3-5)



(3-6)



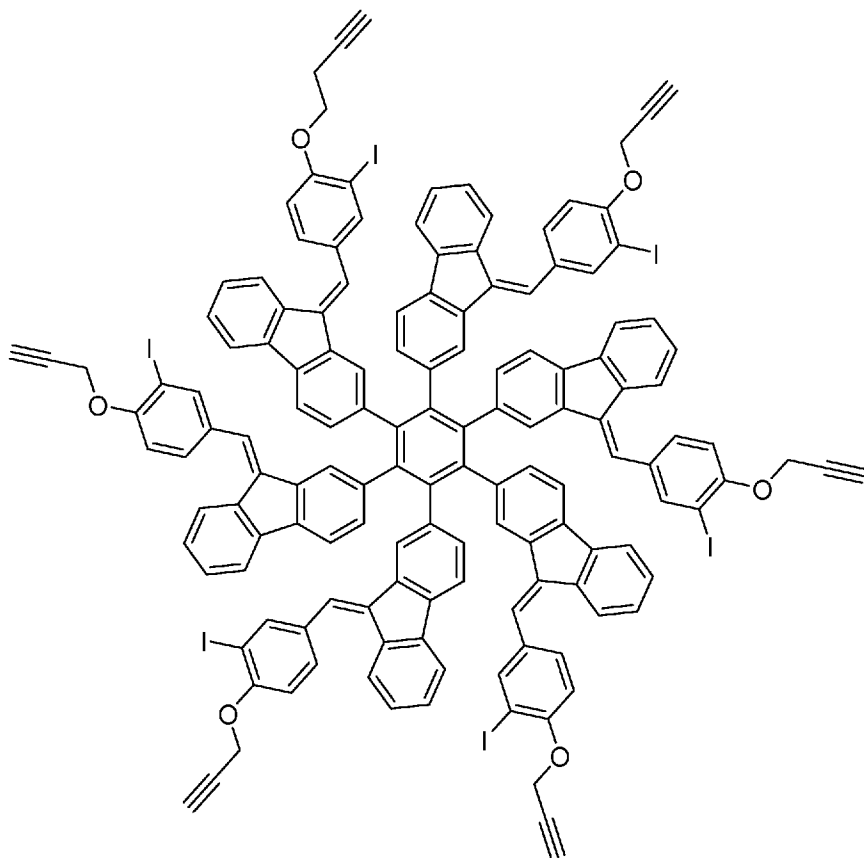
(3-7)



(3-8)

[0064]

[化17]



(3-9)

[0065] [A 2] 芳香環含有化合物の合成方法としては、代表的には、出発原料として例えばフルオレンのケトンやアルキン置換体を準備し、触媒等の存在下でケトン部分やアルキン部分の環化反応を進行させることで合成することができる。その他の構造についても、出発原料やケトン体の構造等を適宜選択することで合成することができる。

[0066] 上記レジスト下層膜形成用組成物における溶媒以外の成分に占める [A] 化合物の含有割合は 50 質量%以上である。上記含有割合の下限としては 60 質量%が好ましく、70 質量%がより好ましく、80 質量%がさらに好ましく、90 質量%が特に好ましい。上記含有割合の上限としては 100 質量%（すなわち、レジスト下層膜形成用組成物が溶媒以外に [A] 化合物のみを含有する。）が好ましい。レジスト下層膜形成用組成物が任意成分を含有

する場合、上記含有割合の上限としては99質量%が好ましく、98質量%がより好ましい。

[0067] 当該組成物における[A]化合物の含有割合の下限としては、[A]化合物及び[B]溶媒の合計質量中、0.01質量%が好ましく、0.05質量%がより好ましく、0.1質量%がさらに好ましく、0.5質量%が特に好ましい。上記含有割合の上限としては、[A]化合物及び[B]溶媒の合計質量中、30質量%が好ましく、20質量%がより好ましく、10質量%がさらに好ましく、5質量%が特に好ましい。

[0068] <[B]溶媒>

[B]溶媒は、[A]化合物及び必要に応じて含有する任意成分を溶解又は分散することができれば特に限定されない。

[0069] [B]溶媒としては、例えば炭化水素系溶媒、エステル系溶媒、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、含窒素系溶媒などが挙げられる。[B]溶媒は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0070] 炭化水素系溶媒としては、例えばn-ペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒などが挙げられる。

[0071] エステル系溶媒としては、例えばジエチルカーボネート等のカーボネート系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル等の酢酸モノエステル系溶媒、 γ -ブチロラクトン等のラクトン系溶媒、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコール部分エーテルカルボキシレート系溶媒、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル系溶媒などが挙げられる。

[0072] アルコール系溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール等のモノアルコール系溶媒、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール等の多価アルコール系溶媒などが挙げられる。

[0073] ケトン系溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケ

トン等の鎖状ケトン系溶媒、シクロヘキサノン等の環状ケトン系溶媒などが挙げられる。

[0074] エーテル系溶媒としては、例えば n -ブチルエーテル等の鎖状エーテル系溶媒、テトラヒドロフラン等の環状エーテル系溶媒等の多価アルコールエーテル系溶媒、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコール部分エーテル系溶媒などが挙げられる。

[0075] 含窒素系溶媒としては、例えば N 、 N -ジメチルアセトアミド等の鎖状含窒素系溶媒、 N -メチルピロリドン等の環状含窒素系溶媒などが挙げられる。

[0076] [B] 溶媒としては、エステル系溶媒又はケトン系溶媒が好ましく、多価アルコール部分エーテルカルボキシレート系溶媒又は環状ケトン系溶媒がより好ましく、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル又はシクロヘキサノンがさらに好ましい。

[0077] 当該組成物における [B] 溶媒の含有割合の下限としては、50質量%が好ましく、60質量%がより好ましく、70質量%がさらに好ましく、80質量%が特に好ましい。上記含有割合の上限としては、99.99質量%が好ましく、99.98質量%がより好ましく、99.9質量%がさらに好ましく、99.5質量%が特に好ましい。

[0078] [任意成分]

当該膜形成用組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において任意成分を含有していてもよい。任意成分としては、例えば酸発生剤、架橋剤、界面活性剤、増感剤等が挙げられる。その他の成分として、[A1] 重合体と異なる重合体、[A2] 芳香環含有化合物と異なる芳香環含有化合物を含有してもよい。任意成分は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0079] [レジスト下層膜形成用組成物の調製方法]

当該レジスト下層膜形成用組成物は、[A] 化合物、[B] 溶媒、及び必要に応じて任意成分を所定の割合で混合し、好ましくは得られた混合物を孔

径0.5 μm 以下のメンブランフィルター等でろ過することにより調製できる。

[0080] [レジスト下層膜形成用組成物の用途]

当該レジスト下層膜形成用組成物は、上述のように、極端紫外線での露光に供されるレジスト膜の下層膜形成用組成物である。レジスト膜形成用組成物としては、例えば、感放射線性酸発生剤を含有するポジ型又はネガ型の化学増幅型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド系感光剤とを含有するポジ型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂と架橋剤とを含有するネガ型レジスト組成物、スズ、ジルコニウム、ハフニウムなどの金属を含有する金属含有レジスト組成物等をあげることができる。当該組成物により形成される下層膜は[A]化合物に由来するヨウ素原子を含有するので、極端紫外線の吸収による二次電子の発生効率が高くなっている。その結果、極端紫外線での露光の際に有機レジスト膜における下層膜側の界面領域において十分な溶解性の差が生じたり、金属含有レジスト膜の不溶化を促進したりすることで、レジスト膜底部でのパターンの裾引きを抑制してレジストパターンの矩形性を確保することができる。金属含有レジスト組成物における溶媒以外の成分に占める金属又は金属化合物の含有割合の下限としては、50質量%が好ましく、70質量%がより好ましく、80質量%がさらに好ましく、85質量%が特に好ましい。上記含有割合の上限としては、例えば100質量%、95質量%が挙げられる。

[0081] 金属含有レジスト膜の場合、金属含有レジスト膜成分が下層膜とインターミキシングをすると、エッチング後に残渣（欠陥）が生じる。当該組成物により形成される下層膜は[A]化合物が芳香環を有し、架橋反応によって密度の高い膜を形成可能であるとともに、ヨウ素原子による疎水性のため、上記インターミキシングが抑制され、その結果、欠陥が抑制された所望のパターンを形成することができる。

[0082] 《半導体基板の製造方法》

当該半導体基板の製造方法は、基板に直接又は間接にレジスト下層膜形成

用組成物を塗工する工程（以下、「塗工工程（Ⅰ）」ともいう。）と、上記レジスト下層膜形成用組成物塗工工程により形成されたレジスト下層膜にレジスト膜形成用組成物を塗工する工程（以下、「塗工工程（ⅠⅠ）」ともいう。）と、上記レジスト膜形成用組成物塗工工程により形成されたレジスト膜を極端紫外線により露光する工程（以下、「露光工程」ともいう。）と、少なくとも上記露光されたレジスト膜を現像する工程（以下、「現像工程」ともいう。）とを備える。

[0083] 当該半導体基板の製造方法によれば、上記塗工工程（Ⅰ）において上記レジスト下層膜形成用組成物を用いることにより、レジストパターン矩形性に優れたレジスト下層膜を形成することができるため、良好なパターン形状を有する半導体基板を製造することができる。

[0084] 当該半導体基板の製造方法は、必要に応じて、上記塗工工程（Ⅰ）より前に、基板に直接又は間接にケイ素含有膜を形成する工程（以下、「ケイ素含有膜形成工程」ともいう。）をさらに備えていてもよい。

[0085] 以下、当該半導体基板の製造方法に用いるレジスト下層膜形成用組成物及び任意工程であるケイ素含有膜形成工程を備える場合の各工程について説明する。

[0086] [ケイ素含有膜形成工程]

上記塗工工程（Ⅰ）より前に行う本工程では、基板に直接又は間接にケイ素含有膜を形成する。

[0087] 基板としては、例えばシリコン基板、アルミニウム基板、ニッケル基板、クロム基板、モリブデン基板、タングステン基板、銅基板、タンタル基板、チタン基板等の金属又は半金属基板などが挙げられ、これらの中でもシリコン基板が好ましい。上記基板は、窒化ケイ素膜、アルミナ膜、二酸化ケイ素膜、窒化タンタル膜、窒化チタン膜などが形成された基板でもよい。

[0088] ケイ素含有膜は、ケイ素含有膜形成用組成物の塗工、化学蒸着（CVD）法、原子層堆積（ALD）などにより形成することができる。ケイ素含有膜をケイ素含有膜形成用組成物の塗工により形成する方法としては、例えばケ

イ素含有膜形成用組成物を基板に直接又は間接に塗工して形成された塗工膜を、露光及び／又は加熱することにより硬化等させる方法などが挙げられる。上記ケイ素含有膜形成用組成物の市販品としては、例えば「NFC SOG01」、「NFC SOG04」、「NFC SOG080」（以上、JSR（株））等を用いることができる。化学蒸着（CVD）法又は原子層堆積（ALD）により、酸化ケイ素膜、窒化ケイ素膜、酸化窒化ケイ素膜、アモルファスケイ素膜を形成することができる。

[0089] 上記露光に用いられる放射線としては、例えば可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、 γ 線等の電磁波、電子線、分子線、イオンビーム等の粒子線などが挙げられる。

[0090] 塗工膜を加熱する際の温度の下限としては、90℃が好ましく、150℃がより好ましく、200℃がさらに好ましい。上記温度の上限としては、550℃が好ましく、450℃がより好ましく、300℃がさらに好ましい。

[0091] ケイ素含有膜の平均厚みの下限としては、1nmが好ましく、10nmがより好ましく、15nmがさらに好ましい。上記上限としては、20,000nmが好ましく、1,000nmがより好ましく、100nmがさらに好ましい。ケイ素含有膜の平均厚みは、レジスト下層膜の平均厚みと同様に測定することができる。

[0092] 基板に間接にケイ素含有膜を形成する場合としては、例えば基板上に形成された低誘電絶縁膜や有機下層膜、メタルハードマスク（ TiO_2 など）、CVD法によるカーボン膜上にケイ素含有膜を形成する場合等が挙げられる。

[0093] [塗工工程（I）]

本工程では、上記基板に形成された上述のケイ素含有膜上にレジスト下層膜形成用組成物を塗工する。レジスト下層膜形成用組成物の塗工方法としては特に限定されず、例えば回転塗工、流延塗工、ロール塗工などの適宜の方法で実施することができる。これにより塗工膜が形成され、[B]溶媒の揮発などが起こることによりレジスト下層膜が形成される。

[0094] なお、基板に直接レジスト下層膜形成用組成物を塗工する場合は、上記ケ

イ素含有膜形成工程を省略すればよい。

- [0095] 次に、上記塗工により形成された塗工膜を加熱する。塗工膜の加熱によりレジスト下層膜の形成が促進される。より詳細には、塗工膜の加熱により〔B〕溶媒の揮発等が促進される。
- [0096] 上記塗工膜の加熱は、大気雰囲気下で行ってもよいし、窒素雰囲気下で行ってもよい。加熱温度の下限としては、 100°C が好ましく、 150°C がより好ましく、 200°C がさらに好ましい。上記加熱温度の上限としては、 400°C が好ましく、 350°C がより好ましく、 280°C がさらに好ましい。加熱における時間の下限としては、15秒が好ましく、30秒がより好ましい。上記時間の上限としては、1,200秒が好ましく、600秒がより好ましい。
- [0097] なお、上記塗工工程（1）後に、レジスト下層膜を露光してもよい。上記塗工工程後に、レジスト下層膜にプラズマを暴露してもよい。上記塗工工程後に、レジスト下層膜にイオン注入をしてもよい。レジスト下層膜を露光すると、レジスト下層膜のエッチング耐性が向上する。レジスト下層膜にプラズマを暴露すると、レジスト下層膜のエッチング耐性が向上する。レジスト下層膜にイオン注入をすると、レジスト下層膜のエッチング耐性が向上する。
- [0098] レジスト下層膜の露光に用いられる放射線としては、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、 γ 線等の電磁波；電子線、分子線、イオンビーム等の粒子線から適宜選択される。
- [0099] レジスト下層膜へのプラズマの暴露を行う方法としては、例えば基板を各ガス雰囲気中に設置し、プラズマ放電することによる直接法等が挙げられる。プラズマの暴露の条件としては、通常ガス流量が $50\text{cc}/\text{min}$ 以上 $100\text{cc}/\text{min}$ 以下、供給電力が 100W 以上 $1,500\text{W}$ 以下である。
- [0100] プラズマの暴露の時間の下限としては、10秒が好ましく、30秒がより好ましく、1分がさらに好ましい。上記時間の上限としては、10分が好ましく、5分がより好ましく、2分がさらに好ましい。

[0101] プラズマは、例えば、 H_2 ガスとArガスの混合ガスの雰囲気下でプラズマが生成される。また、 H_2 ガスとArガスに加えて、 CF_4 ガスや CH_4 ガス等の炭素含有ガスを導入するようにしてもよい。なお、 H_2 ガス及びArガスのいずれか一方または両方の代わりに、 CF_4 ガス、 NF_3 ガス、 CHF_3 ガス、 CO_2 ガス、 CH_2F_2 ガス、 CH_4 ガス及び C_4F_8 ガスのうちの少なくとも一つを導入してもよい。

[0102] レジスト下層膜へのイオン注入は、ドーパントをレジスト下層膜へ注入する。ドーパントは、ホウ素、炭素、窒素、リン、ヒ素、アルミニウム、及びタングステンから成るグループから選択され得る。ドーパントに電圧を加えるために利用される注入エネルギーは、利用されるドーパントのタイプ、及び望ましい注入の深さに応じて、約0.5 keVから60 keVまでが挙げられる。

[0103] 形成されるレジスト下層膜の平均厚みとの下限としては、0.5 nmが好ましく、1 nmがより好ましく、2 nmがさらに好ましい。上記平均厚みの上限は15 nmであり、12 nmが好ましく、10 nmがより好ましく、8 nmがさらに好ましく、6 nmが特に好ましい。なお、平均厚みの測定方法は実施例の記載による。

[0104] [塗工工程 (I I)]

本工程では、上記レジスト下層膜形成用組成物塗工工程により形成されたレジスト下層膜にレジスト膜形成用組成物を塗工する。レジスト膜形成用組成物の塗工方法としては特に制限されず、例えば回転塗工法等が挙げられる。

[0105] 本工程をより詳細に説明すると、例えば形成されるレジスト膜が所定の厚みとなるようにレジスト膜形成用組成物を塗工した後、プレバーク（以下、「PB」ともいう。）することによって塗工膜中の溶媒を揮発させることにより、レジスト膜を形成する。

[0106] PB温度及びPB時間は、使用されるレジスト膜形成用組成物の種類等に応じて適宜決定することができる。PB温度の下限としては、30℃が好ま

しく、50℃がより好ましい。PB温度の上限としては、200℃が好ましく、150℃がより好ましい。PB時間の下限としては、10秒が好ましく、30秒がより好ましい。PB時間の上限としては、600秒が好ましく、300秒がより好ましい。

[0107] 本工程において用いるレジスト膜形成用組成物としては、極端紫外線での露光の供される組成物が好適であり、感放射線性酸発生剤を含有するポジ型又はネガ型の化学増幅型レジスト組成物や、スズ、ジルコニウム、ハフニウムなどの金属を含有する金属含有レジスト組成物等をあげることができる。

[0108] [露光工程]

本工程では、上記レジスト膜形成用組成物塗工工程により形成されたレジスト膜を極端紫外線（EUV）により露光する。露光条件は用いるレジスト膜形成用組成物の種類等に応じて適宜決定することができる。

[0109] また、本工程では、上記露光後、解像度、パターンプロファイル、現像性等のレジスト膜の性能を向上させるために、ポストエクスポージャーバーク（以下、「PEB」ともいう。）を行うことができる。PEB温度及びPEB時間としては、使用されるレジスト膜形成用組成物の種類等に応じて適宜決定することができる。PEB温度の下限としては、50℃が好ましく、70℃がより好ましい。PEB温度の上限としては、200℃が好ましく、150℃がより好ましい。PEB時間の下限としては、10秒が好ましく、30秒がより好ましい。PEB時間の上限としては、600秒が好ましく、300秒がより好ましい。

[0110] [現像工程]

本工程では、上記露光されたレジスト膜を現像する。この際、さらにレジスト下層膜の一部を現像してもよい。この現像に用いる現像液としては、アルカリ水溶液（アルカリ現像液）、有機溶媒含有液（有機溶媒現像液）等が挙げられる。

[0111] アルカリ現像用の塩基性液としては、特に制限されず、公知の塩基性液を用いることができる。アルカリ現像用の塩基性液として、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、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ-[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ水溶液等を挙げることができる。これらの中でも、TMAH水溶液が好ましく、2. 38質量% TMAH水溶液がより好ましい。

[0112] 有機溶媒現像を行う場合の有機溶媒現像液としては、例えば、上述の[B]溶媒として例示したものと同様のもの等が挙げられる。有機溶媒現像液としては、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒及び／又は炭化水素系溶媒が好ましく、ケトン系溶媒がより好ましく、2-ヘプタノンが特に好ましい。

[0113] 本工程では、上記現像後、洗浄及び／又は乾燥を行ってもよい。

[0114] [エッチング工程]

本工程では、上記レジストパターン（及びレジスト下層膜パターン）をマスクとしたエッチングを行う。エッチングの回数としては1回でも、複数回、すなわちエッチングにより得られるパターンをマスクとして順次エッチングを行ってもよい。より良好な形状のパターンを得る観点からは、複数回が好ましい。複数回のエッチングを行う場合、例えばケイ素含有膜及び基板の順に順次エッチングを行う。エッチングの方法としては、ドライエッチング、ウェットエッチング等が挙げられる。基板のパターンの形状をより良好なものとする観点からは、ドライエッチングが好ましい。このドライエッチングには、例えば酸素プラズマ等のガスプラズマなどが用いられる。上記エッチングにより、所定のパターンを有する半導体基板が得られる。

[0115] ドライエッチングとしては、例えば公知のドライエッチング装置を用いて行うことができる。ドライエッチングに使用するエッチングガスとしては、

マスクパターン、エッチングされる膜の元素組成等により適宜選択することができ、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 、 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。これらのガスは混合して用いることもできる。レジスト下層膜のパターンをマスクとして基板をエッチングする場合には、通常、フッ素系ガスが用いられる。

[0116] なお、基板パターン形成後、基板上等にケイ素含有膜が残留している場合には、除去工程を行うことにより、ケイ素含有膜を除去することができる。

実施例

[0117] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0118] [重量平均分子量 (Mw)]

重合体のMwは、東ソー（株）のGPCカラム（「G2000HXL」2本、「G3000HXL」1本、及び「G4000HXL」1本）を用い、流量：1.0 mL／分、溶出溶媒：テトラヒドロフラン、カラム温度：40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（検出器：示差屈折計）により測定した。

[0119] [膜の平均厚み]

膜の平均厚みは、分光エリプソメータ（J. A. WOOLLAM社の「M2000D」）を用いて、シリコンウェハ上に形成されたレジスト下層膜の中心を含む5 cm間隔の任意の9点の位置で膜厚を測定し、それらの膜厚の平均値を算出した値として求めた。

[0120] [プロパルギル基の導入率]

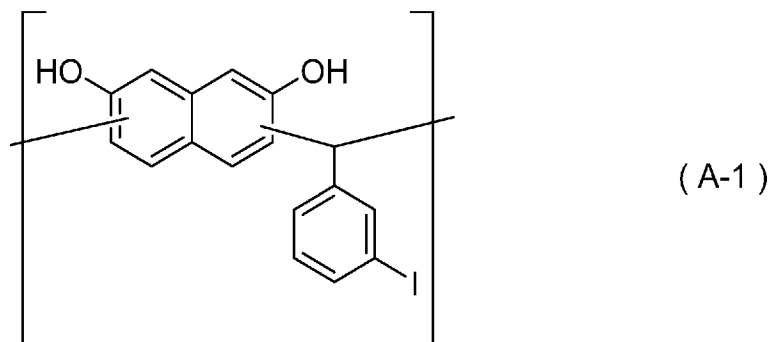
プロパルギル基の導入率は、アセチル酢酸クロムを5%添加したDMSO-d₆溶媒に[A]化合物を溶解させたものを測定試料として、日本電子株式会社製「JNM-ECX400P」を用い、¹³C-NMR分析により求めた。

。

[0121] [合成例 1] (重合体 (A-1) の合成)

反応容器に、窒素雰囲気下、2,7-ジヒドロキシナフタレン 10.0 g、3-ヨードベンズアルデヒド 14.5 g および 1-ブタノール 65.0 g を仕込み、攪拌させて化合物を溶解させた。p-トルエンスルホン酸 1 水和物 5.9 g の 1-ブタノール溶液 9.0 g を反応容器に添加した後、110℃に加熱して 12 時間反応させた。反応終了後、反応溶液を分液ロートに移し、メチルイソブチルケトン 100 g と水 200 g を加えて有機相を洗浄した。水相を分離した後、得られた有機相を数回、水で洗浄した。その後、エバポレーターで濃縮し、残渣をメタノール 100 g 中に滴下させて沈殿物を得た。沈殿物を吸引濾過により回収し、メタノール 50 g で数回洗浄した。その後、真空乾燥機内にて 60℃で 12 時間乾燥することにより、下記式 (A-1) で表される繰り返し単位を有する重合体 (A-1) を得た。重合体 (A-1) の Mw は 2390 であった。

[0122] [化18]

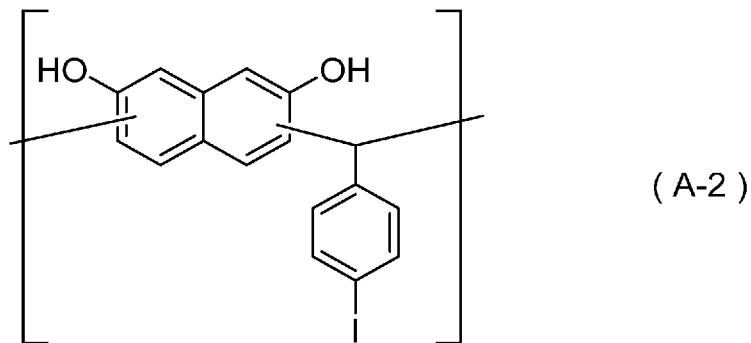


[0123] [合成例 2] (重合体 (A-2) の合成)

3-ヨードベンズアルデヒド 14.5 g の代わりに、4-ヨードベンズアルデヒド 14.5 g に変えたこと以外は [合成例 1] と同様の条件で反応させることにより、下記式 (A-2) で表される繰り返し単位を有する重合体 (A-2) を得た。重合体 (A-2) の Mw は 2500 であった。

[0124]

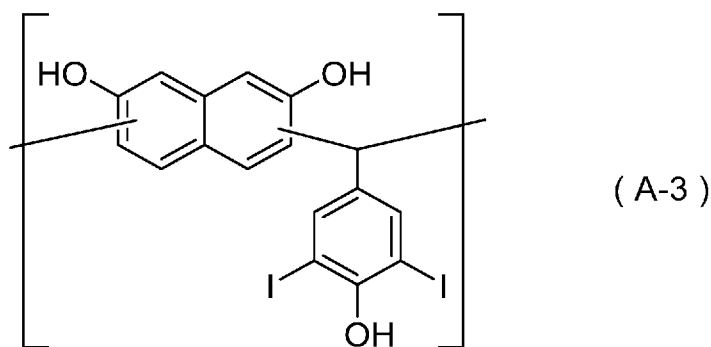
[化19]



[0125] [合成例3] (重合体 (A-3) の合成)

3-ヨードベンズアルデヒド14.5gの代わりに、3,5-ジヨード-4-ヒドロキシベンズアルデヒド23.3gに変えたこと以外は[合成例1]と同様の条件で反応させることにより、下記式(A-3)で表される繰り返し単位を有する重合体(A-3)を得た。重合体(A-3)のMwは2900であった。

[0126] [化20]

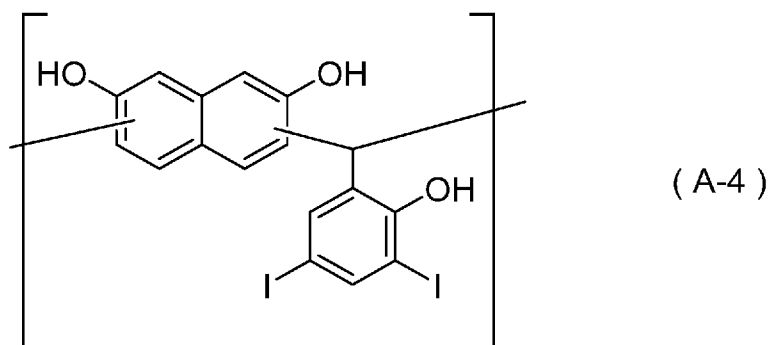


[0127] [合成例4] (重合体 (A-4) の合成)

3-ヨードベンズアルデヒド23.3gの代わりに、3,5-ジヨード-2-ヒドロキシベンズアルデヒド23.3gに変えたこと以外は[合成例1]と同様の条件で反応させることにより、下記式(A-4)で表される繰り返し単位を有する重合体(A-4)を得た。重合体(A-4)のMwは3100であった。

[0128]

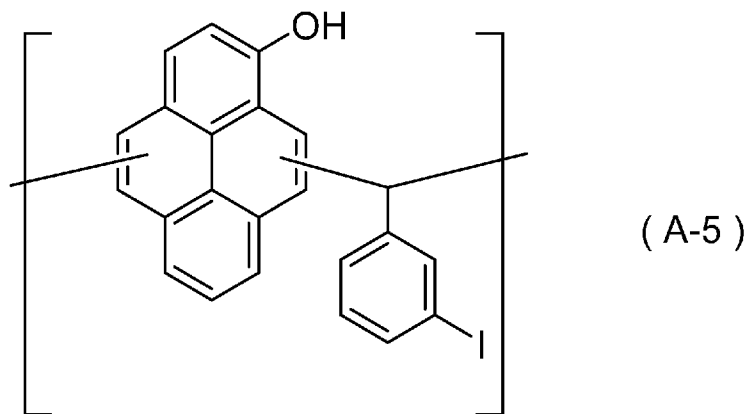
[化21]



[0129] [合成例5] (重合体 (A-5) の合成)

2, 7-ジヒドロキシナフタレン 10.0 g の代わりに、1-ヒドロキシピレン 13.7 g に変えたこと以外は [合成例1] と同様の条件で反応させることにより、下記式 (A-5) で表される繰り返し単位を有する重合体 (A-5) を得た。重合体 (A-5) の Mw は 3400 であった。

[0130] [化22]

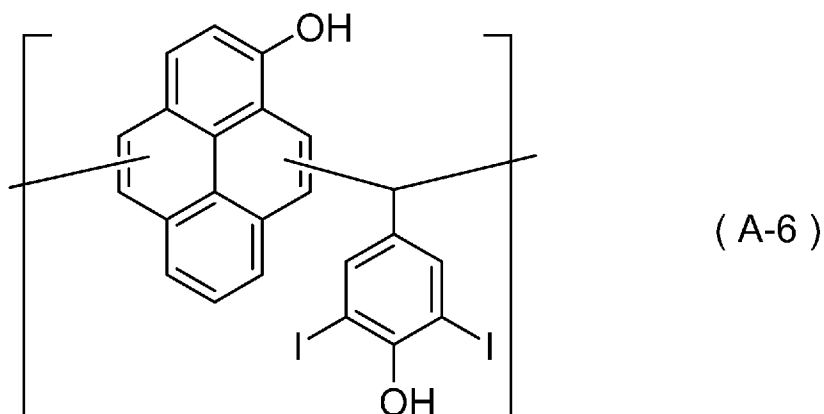


[0131] [合成例6] (重合体 (A-6) の合成)

2, 7-ジヒドロキシナフタレン 10.0 g の代わりに、1-ヒドロキシピレン 13.7 g に変えたこと以外は [合成例3] と同様の条件で反応させることにより、下記式 (A-6) で表される繰り返し単位を有する重合体 (A-6) を得た。重合体 (A-6) の Mw は 3200 であった。

[0132]

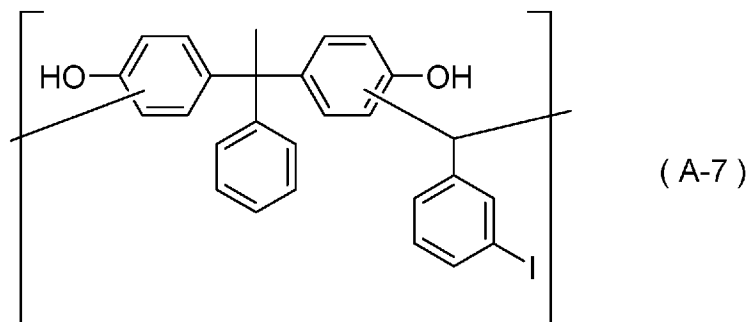
[化23]



[0133] [合成例7] (重合体(A-7)の合成)

2, 7-ジヒドロキシナフタレン10.0gの代わりに、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン18.1gに変えたこと以外は[合成例1]と同様の条件で反応させることにより、下記式(A-7)で表される繰り返し単位を有する重合体(A-7)を得た。重合体(A-7)のMwは3000であった。

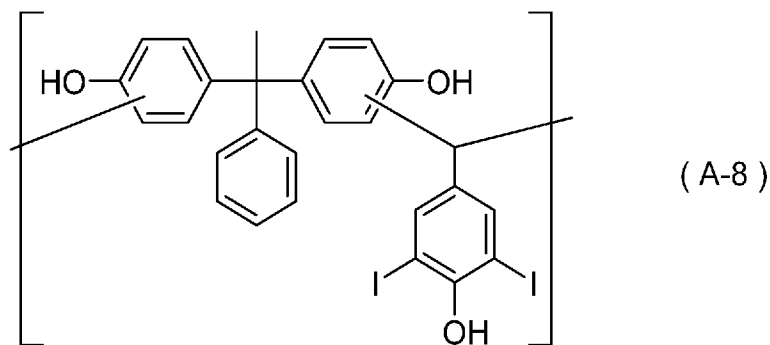
[0134] [化24]



[0135] [合成例7] (重合体(A-8)の合成)

2, 7-ジヒドロキシナフタレン10.0gの代わりに、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン18.1gに変えたこと以外は[合成例3]と同様の条件で反応させることにより、下記式(A-8)で表される繰り返し単位を有する重合体(A-8)を得た。重合体(A-8)のMwは2310であった。

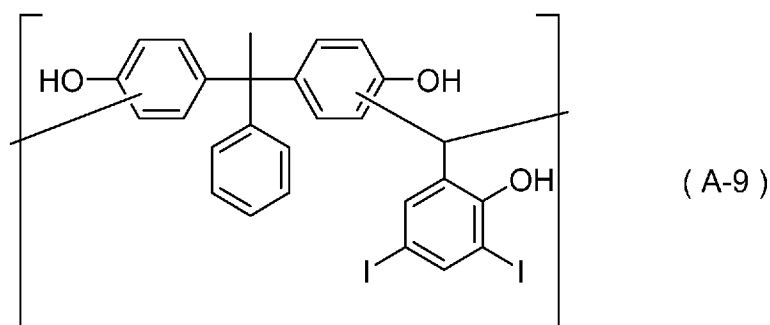
[0136] [化25]



[0137] [合成例9] (重合体(A-9)の合成)

2,7-ジヒドロキシナフタレン10.0gの代わりに、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン18.1gに変えたこと以外は[合成例4]と同様の条件で反応させることにより、下記式(A-9)で表される繰り返し単位を有する重合体(A-9)を得た。重合体(A-9)のM_wは2890であった。

[0138] [化26]

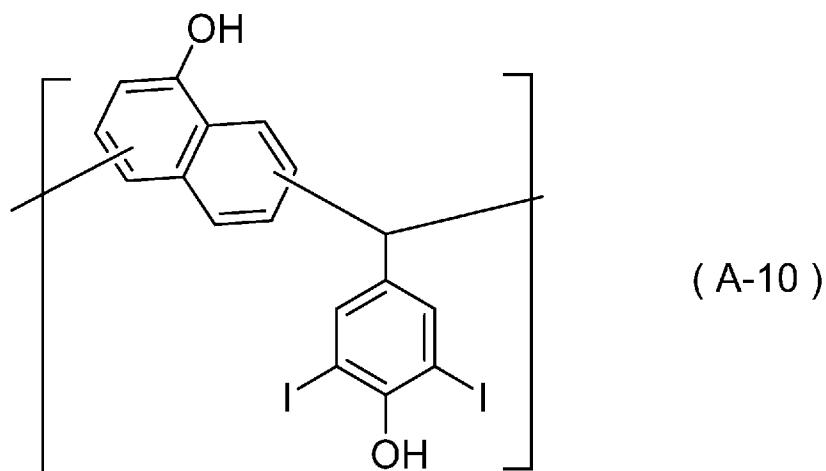


[0139] [合成例10] (重合体(A-10)の合成)

2,7-ジヒドロキシナフタレン10.0gの代わりに、1-ナフトール9.0gに変えたこと以外は[合成例3]と同様の条件で反応させることにより、下記式(A-10)で表される繰り返し単位を有する重合体(A-10)を得た。重合体(A-10)のM_wは2000であった。

[0140]

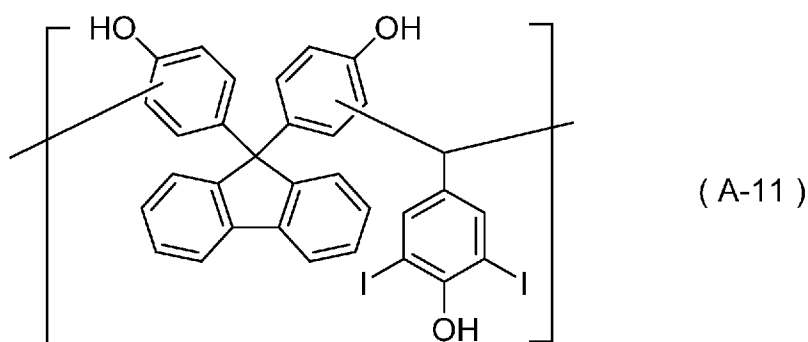
[化27]



[0141] [合成例 1 1] (重合体 (A-1 1) の合成)

2, 7-ジヒドロキシナフタレン 10. 0 g の代わりに、9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン 21. 9 g に変えたこと以外は [合成例 3] と同様の条件で反応させることにより、下記式 (A-1 1) で表される繰り返し単位を有する重合体 (A-1 1) を得た。重合体 (A-1 1) の Mw は 3 1 0 0 であった。

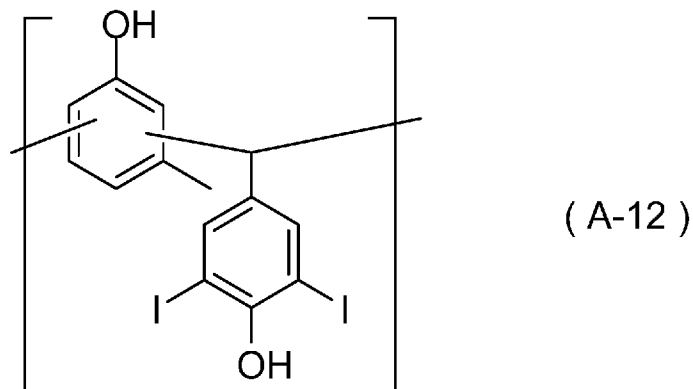
[0142] [化28]



[0143] [合成例 1 2] (重合体 (A-1 2) の合成)

2, 7-ジヒドロキシナフタレン 10. 0 g の代わりに、m-クレゾール 6. 8 g に変えたこと以外は [合成例 3] と同様の条件で反応させることにより、下記式 (A-1 2) で表される繰り返し単位を有する重合体 (A-1 2) を得た。重合体 (A-1 2) の Mw は 1 9 8 0 であった。

[0144] [化29]

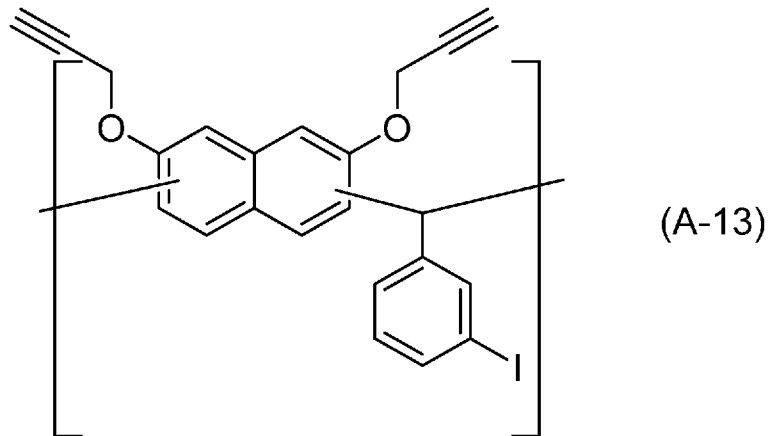


[0145] [合成例 1 3] (重合体 (A-13) の合成)

反応容器に重合体 (A-1) 5.0 g、メチルイソブチルケトン 30.0 g、メタノール 12.0 g、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (25%水溶液) 12.0 gを加えて、室温で数分間攪拌させることで重合体 (A-1) を溶解させた。臭化プロパルギル 3.8 gを添加し、室温から 40℃ に加熱して 4 時間反応させた。反応終了後、反応溶液を分液ロートに移し、メチルイソブチルケトン 100 g と 5% シュウ酸水溶液 200 gを加えて有機相を分離した。有機相を数回水で洗浄した後、得られた有機相をエバポレーターで濃縮し、メタノール 150 g 中に滴下させて沈殿物を得た。沈殿物を吸引濾過により回収し、メタノール 50 g で数回洗浄した。その後、真空乾燥機内にて 60℃ で 12 時間乾燥することにより、下記式 (A-13) で表される繰り返し単位を有する重合体 (A-13) を得た。重合体 (A-13) の Mw は 3115 であり、重合体 (A-13) におけるプロパルギル基の導入率は、全ヒドロキシ基に対して 83%であった。

[0146]

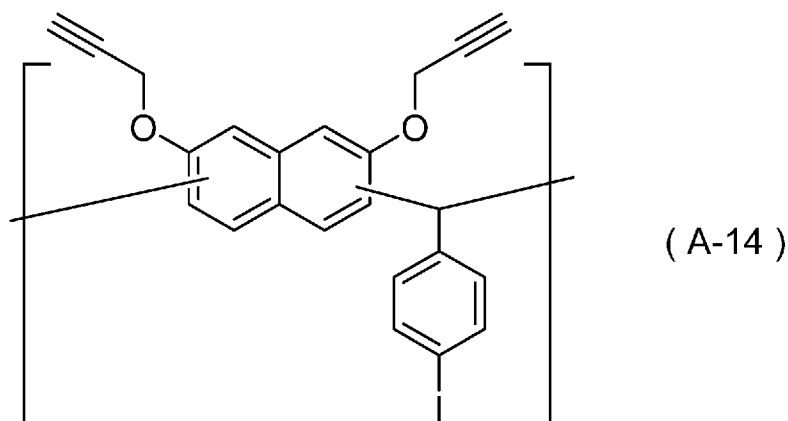
[化30]



[0147] [合成例 1 4] (重合体 (A-1 4) の合成)

重合体 (A-1) 5.0 g の代わりに、重合体 (A-2) 5.0 g に変えたこと以外は [合成例 1 3] と同様の条件で反応させることにより、下記式 (A-1 4) で表される繰り返し単位を有する重合体 (A-1 4) を得た。重合体 (A-1 4) の Mw は 3 5 2 0 であり、重合体 (A-1 4) におけるプロパルギル基の導入率は、全ヒドロキシ基に対して 9 0 % であった。

[0148] [化31]

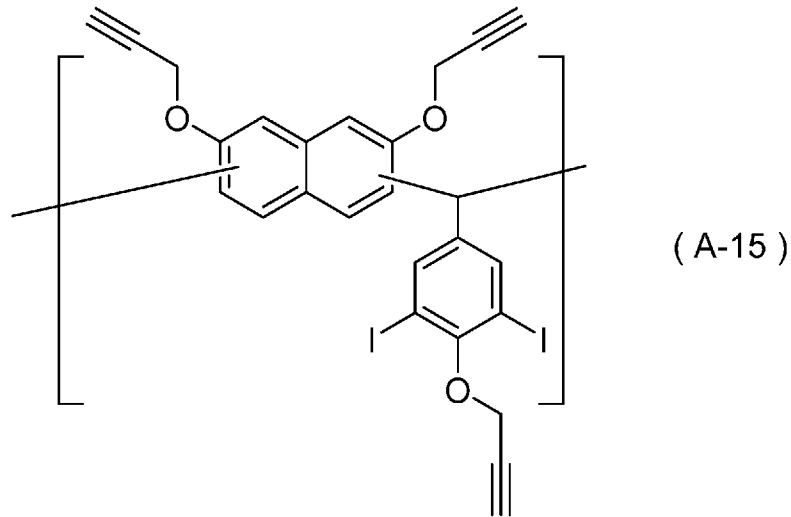


[0149] [合成例 1 5] (重合体 (A-1 5) の合成)

重合体 (A-1) 5.0 g の代わりに、重合体 (A-3) 6.9 g に変えたこと以外は [合成例 1 3] と同様の条件で反応させることにより、下記式 (A-1 5) で表される繰り返し単位を有する重合体 (A-1 5) を得た。

重合体（A－１５）のM_wは３７００であり、重合体（A－１５）におけるプロパルギル基の導入率は、全ヒドロキシ基に対して８７％であった。

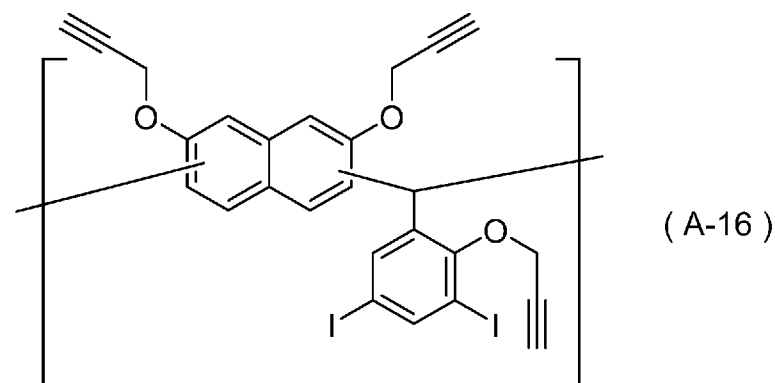
[0150] [化32]



[0151] [合成例１６]（重合体（A－１６）の合成）

重合体（A－１）５．０ｇの代わりに、重合体（A－４）６．９ｇに変えたこと以外は[合成例１３]と同様の条件で反応させることにより、下記式（A－１６）で表される繰り返し単位を有する重合体（A－１６）を得た。重合体（A－１６）のM_wは４０７０であり、重合体（A－１６）におけるプロパルギル基の導入率は、全ヒドロキシ基に対して７６％であった。

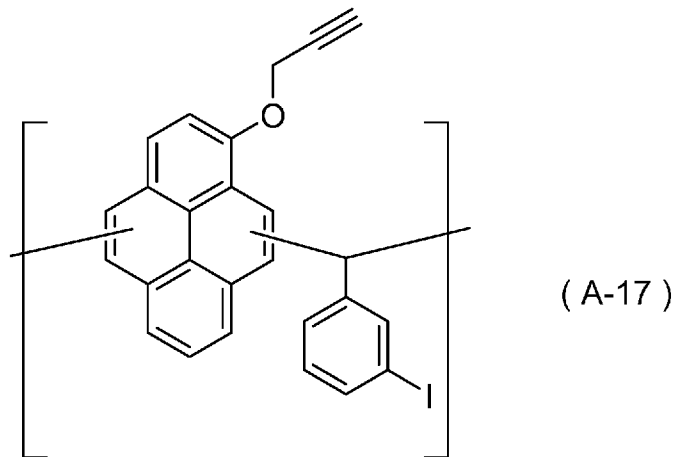
[0152] [化33]



[0153] [合成例１７]（重合体（A－１７）の合成）

重合体（A－１）５．０ｇの代わりに、重合体（A－５）５．８ｇに変えたこと以外は〔合成例１３〕と同様の条件で反応させることにより、下記式（A－１７）で表される繰り返し単位を有する重合体（A－１７）を得た。重合体（A－１７）のM_wは３９６０であり、重合体（A－１７）におけるプロパルギル基の導入率は、全ヒドロキシ基に対して７１％であった。

[0154] [化34]

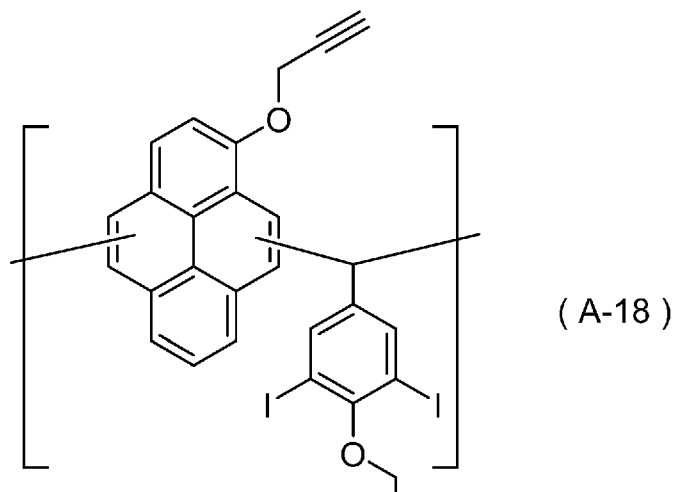


[0155] [合成例１８]（重合体（A－１８）の合成）

重合体（A－１）５．０ｇの代わりに、重合体（A－６）７．７ｇに変えたこと以外は〔合成例１３〕と同様の条件で反応させることにより、下記式（A－１８）で表される繰り返し単位を有する重合体（A－１８）を得た。重合体（A－１８）のM_wは３８３５であり、重合体（A－１８）におけるプロパルギル基の導入率は、全ヒドロキシ基に対して９２％であった。

[0156]

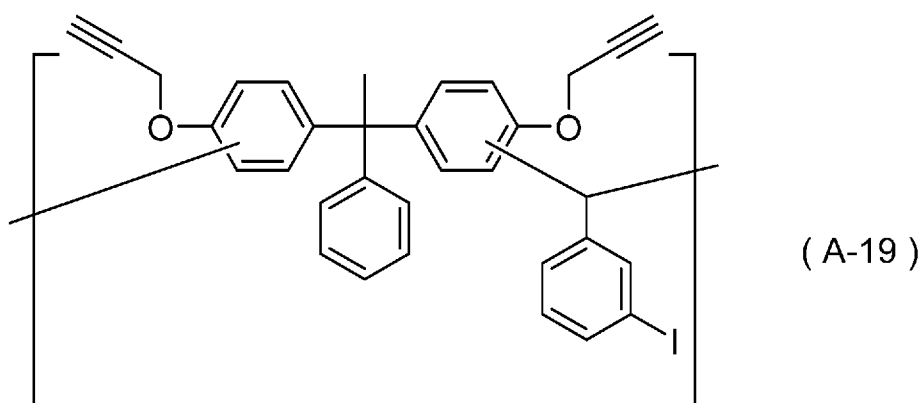
[化35]



[0157] [合成例 19] (重合体 (A-19) の合成)

重合体 (A-1) 5.0 g の代わりに、重合体 (A-7) 6.8 g に変えたこと以外は [合成例 13] と同様の条件で反応させることにより、下記式 (A-19) で表される繰り返し単位を有する重合体 (A-19) を得た。重合体 (A-19) の Mw は 4110 であり、重合体 (A-19) におけるプロパルギル基の導入率は、全ヒドロキシ基に対して 78% であった。

[0158] [化36]

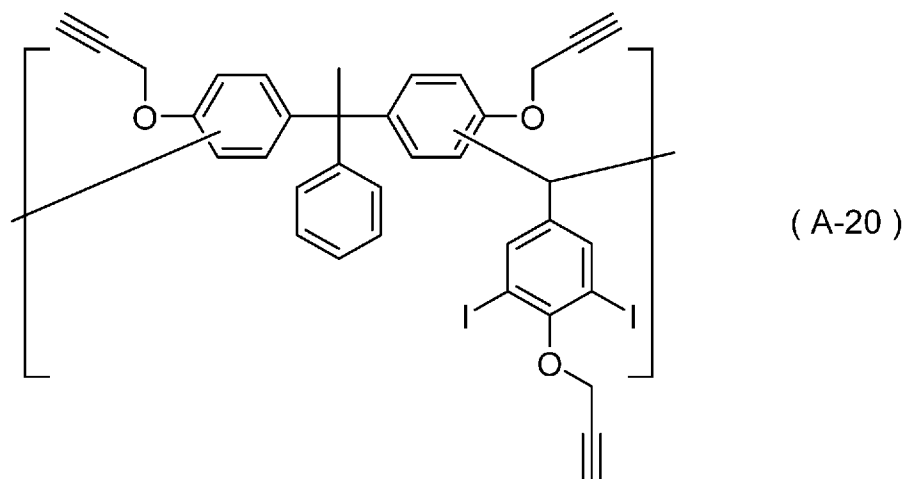


[0159] [合成例 20] (重合体 (A-20) の合成)

重合体 (A-1) 5.0 g の代わりに、重合体 (A-8) 8.7 g に変えたこと以外は [合成例 13] と同様の条件で反応させることにより、下記式 (A-20) で表される繰り返し単位を有する重合体 (A-20) を得た。

重合体（A-20）のM_wは2900であり、重合体（A-20）におけるプロパルギル基の導入率は、全ヒドロキシ基に対して90%であった。

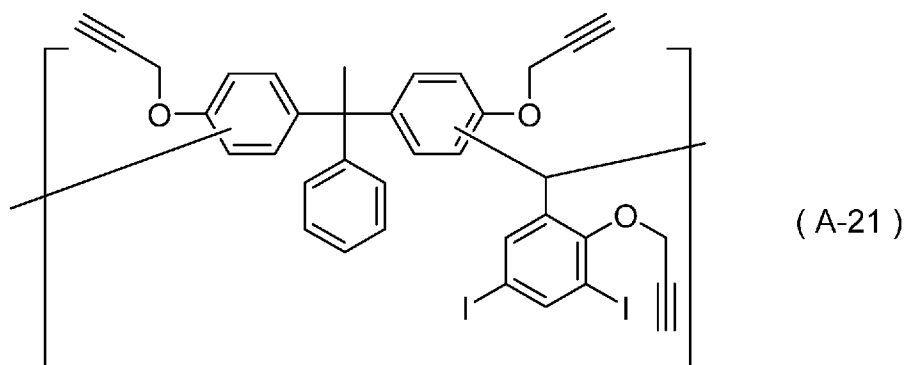
[0160] [化37]



[0161] [合成例21]（重合体（A-21）の合成）

重合体（A-1）5.0gの代わりに、重合体（A-9）8.7gに変えたこと以外は[合成例13]と同様の条件で反応させることにより、下記式（A-21）で表される繰り返し単位を有する重合体（A-21）を得た。重合体（A-21）のM_wは3750であり、重合体（A-21）におけるプロパルギル基の導入率は、全ヒドロキシ基に対して81%であった。

[0162] [化38]

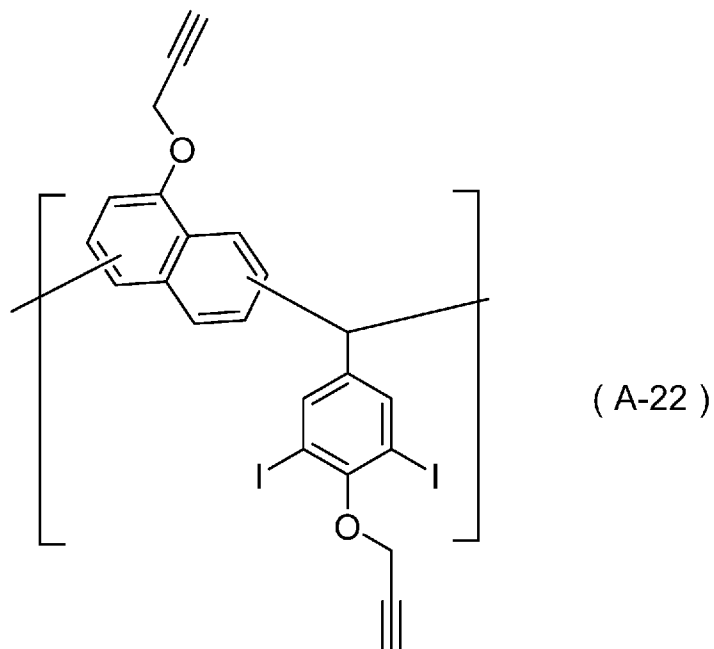


[0163] [合成例22]（重合体（A-22）の合成）

重合体（A-1）5.0gの代わりに、重合体（A-10）6.7gに変

えたこと以外は〔合成例 1 3〕と同様の条件で反応させることにより、下記式 (A-22) で表される繰り返し単位を有する重合体 (A-22) を得た。重合体 (A-22) の Mw は 4 2 9 0 であり、重合体 (A-22) におけるプロパルギル基の導入率は、全ヒドロキシ基に対して 7 0 % であった。

[0164] [化39]

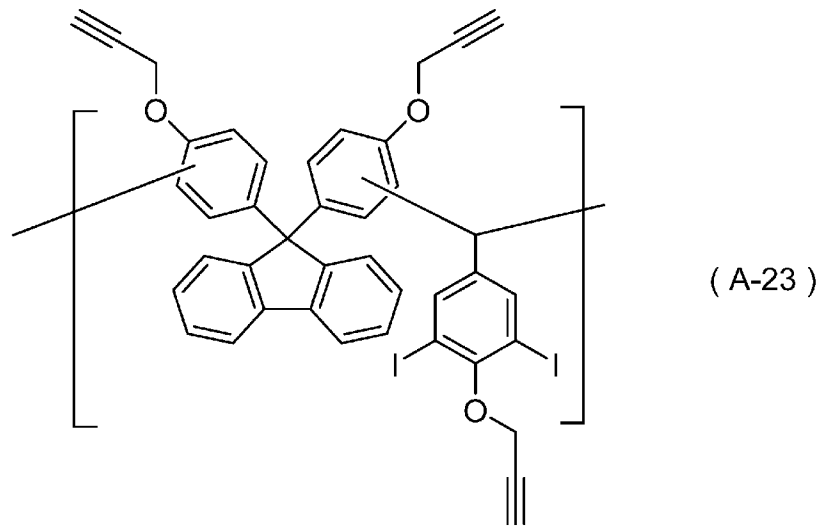


[0165] [合成例 2 3] (重合体 (A-23) の合成)

重合体 (A-1) 5. 0 g の代わりに、重合体 (A-11) 9. 5 g に変えたこと以外は〔合成例 1 3〕と同様の条件で反応させることにより、下記式 (A-23) で表される繰り返し単位を有する重合体 (A-23) を得た。重合体 (A-23) の Mw は 4 3 0 0 であり、重合体 (A-23) におけるプロパルギル基の導入率は、全ヒドロキシ基に対して 7 4 % であった。

[0166]

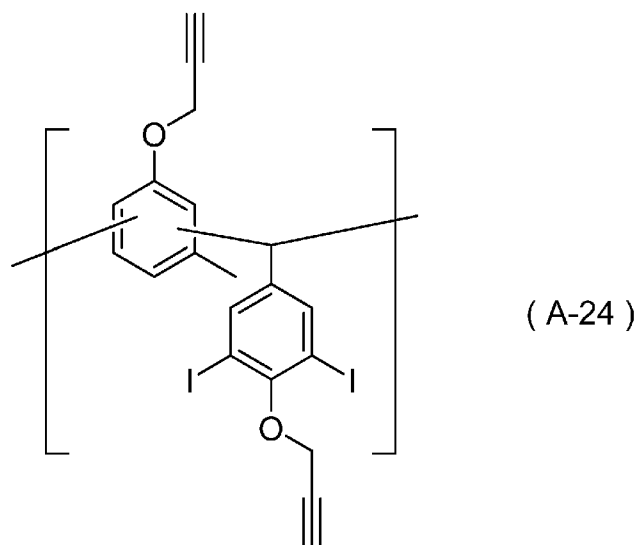
[化40]



[0167] [合成例 2 4] (重合体 (A-24) の合成)

重合体 (A-1) 5.0 g の代わりに、重合体 (A-12) 6.2 g に変えたこと以外は [合成例 13] と同様の条件で反応させることにより、下記式 (A-24) で表される繰り返し単位を有する重合体 (A-24) を得た。重合体 (A-24) の Mw は 2290 であり、重合体 (A-24) におけるプロパルギル基の導入率は、全ヒドロキシ基に対して 77% であった。

[0168] [化41]

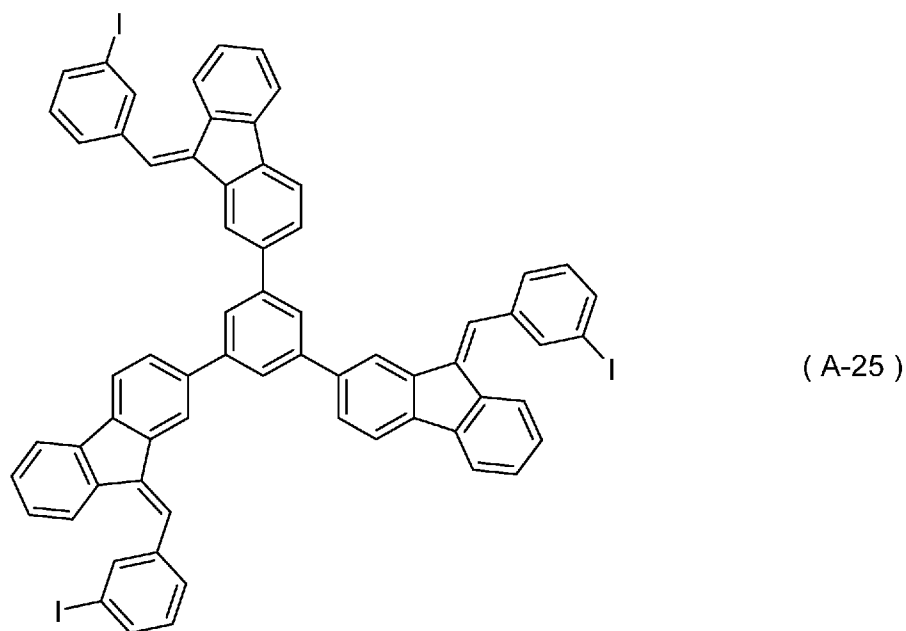


[0169] [合成例 2 5] (化合物 (A-25) の合成)

反応容器に、窒素雰囲気下、1, 3, 5-ベンゼントリイルトリス-9H

ーフルオレン 10.0 g、3-ヨードベンズアルデヒド 22.7 g およびテトラヒドロフラン 140.0 g を加えて懸濁させた。25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 46.0 g およびテトラブチルアンモニウムブロミド 1.7 g を加え、60℃で4時間反応させた。反応終了後、メチルイソブチルケトン 300.0 g と5%シュウ酸水溶液 200.0 g を加えて有機相を分離した。有機相を数回水で洗浄した後、得られた有機相をエバポレーターで濃縮し、メタノール 300 g 中に滴下させて沈殿物を得た。沈殿物を吸引濾過により回収し、メタノール 50.0 g で数回洗浄した。その後、真空乾燥機内にて60℃で12時間乾燥することにより、下記式 (A-25) で表される化合物 (A-25) を得た。

[0170] [化42]



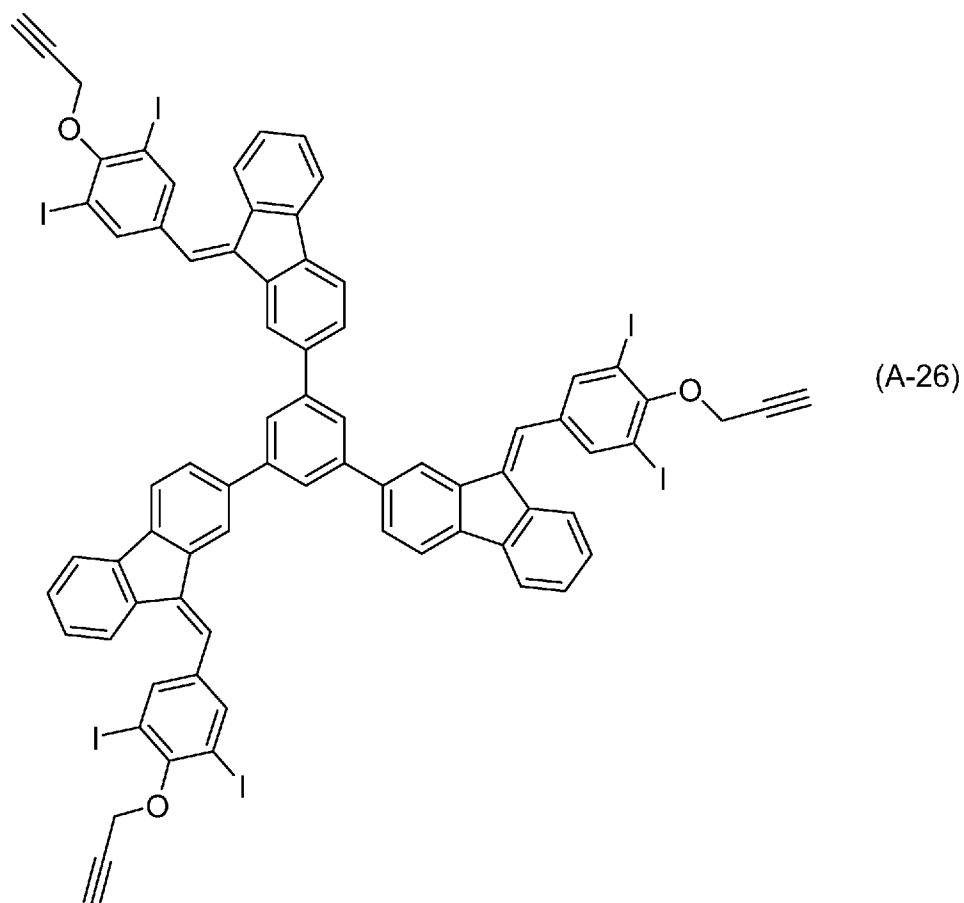
[0171] [合成例 26] (化合物 (A-26) の合成)

反応容器に、窒素雰囲気下、1, 3, 5-ベンゼントリイルトリス-9H-フルオレン 10.0 g、3, 5-ジヨード-4-ヒドロキシベンズアルデヒド 36.7 g およびテトラヒドロフラン 180.0 g を加えて懸濁させた。1, 8-ジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセン 2.6 g を加え、100℃で8時間反応させた。反応終了後、メチルイソブチルケトン 30

0.0 g と 5 % シュウ酸水溶液 200.0 g を加えて有機相を分離した。有機相を数回水で洗浄した後、得られた有機相をエバポレーターで濃縮し、メタノール 300 g 中に滴下させて沈殿物を得た。沈殿物を吸引濾過により回収し、メタノール 50.0 g で数回洗浄した。その後、真空乾燥機内にて 60℃ で 12 時間乾燥させた。得られた化合物 10.0 g にメチルイソブチルケトン 50.0 g、メタノール 20.0 g、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（25 % 水溶液）7.3 g を加えて、室温で数分間攪拌させた。臭化プロパルギル 2.4 g を添加し、室温から 40℃ に加熱して 4 時間反応させた。反応終了後、反応溶液を分液ロートに移し、メチルイソブチルケトン 200 g と 5 % シュウ酸水溶液 200 g を加えて有機相を分離した。有機相を数回水で洗浄した後、得られた有機相をエバポレーターで濃縮し、メタノール 300 g 中に滴下させて沈殿物を得た。沈殿物を吸引濾過により回収し、メタノール 50 g で数回洗浄した。その後、真空乾燥機内にて 60℃ で 12 時間乾燥することにより、下記式（A-26）で表される化合物（A-26）を得た。化合物（A-26）におけるプロパルギル基の導入率は、全ヒドロキシ基に対して 82 % であった。

[0172]

[化43]

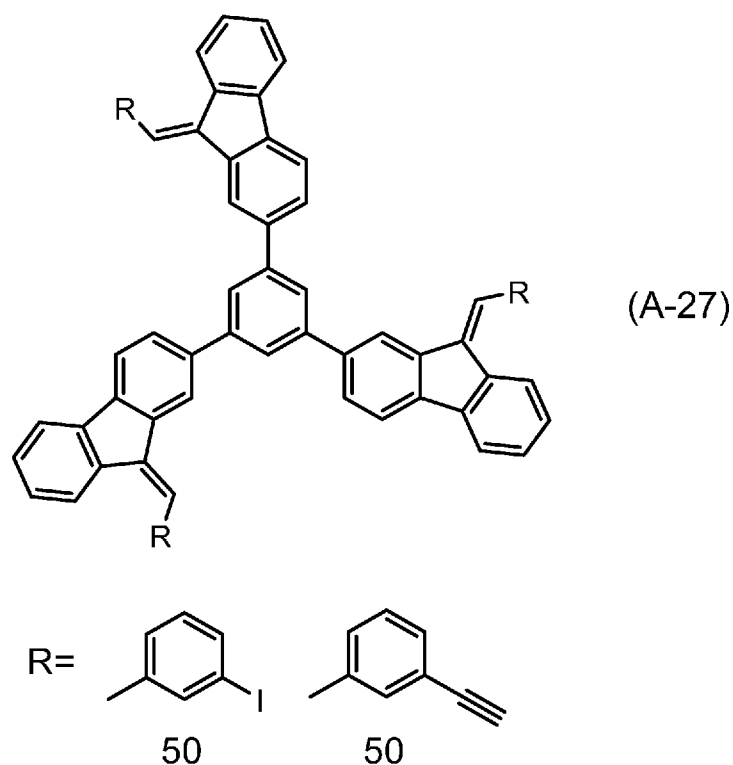


[0173] [合成例 2 7] (化合物 (A-2 7) の合成)

3-ヨードベンズアルデヒド 22.7 g の代わりに、3-ヨードベンズアルデヒド 11.3 g と 3-エチニルベンズアルデヒド 6.4 g の混合物に変えたこと以外は [合成例 2 5] と同様の条件で反応させることにより、下記式 (A-2 7) で表される化合物 (A-2 7) を得た。式中、R を示す構造に添えた数字は化合物 (A-2 7) 中でのモル比を表す。

[0174]

[化44]

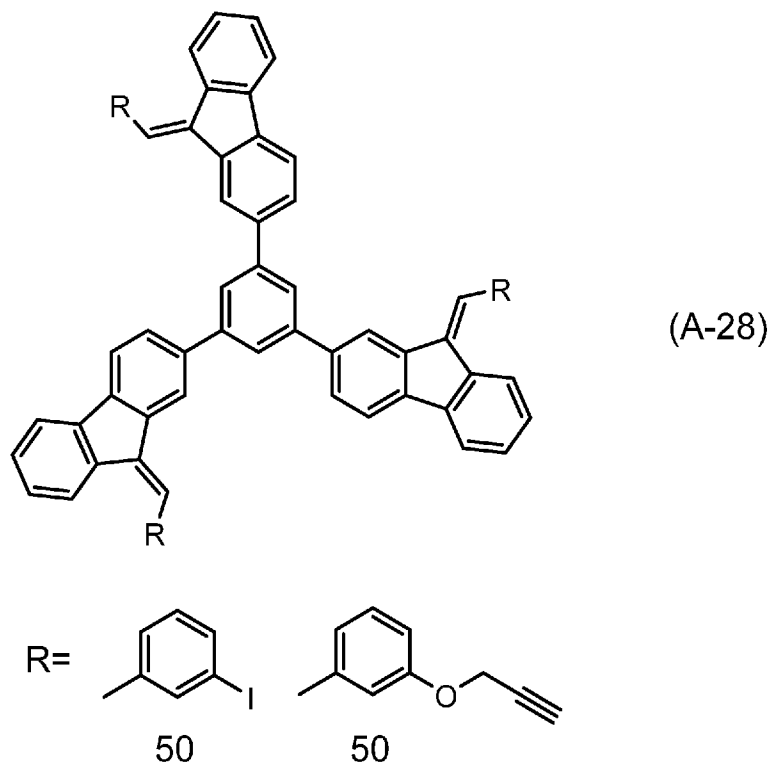


[0175] [合成例 28] (化合物 (A-28) の合成)

3, 5-ジヨード-4-ヒドロキシベンズアルデヒド 36.7 g の代わりに、3-ヨードベンズアルデヒド 11.3 g と 3-ヒドロキシベンズアルデヒド 6.0 g の混合物に変えたこと以外は [合成例 26] と同様の条件で反応させることにより、下記式 (A-28) で表される化合物 (A-28) を得た。式中、R を示す構造に添えた数字は化合物 (A-28) 中でのモル比を表す。化合物 (A-28) におけるプロパルギル基の導入率は、全ヒドロキシ基に対して 92% であった。

[0176]

[化45]

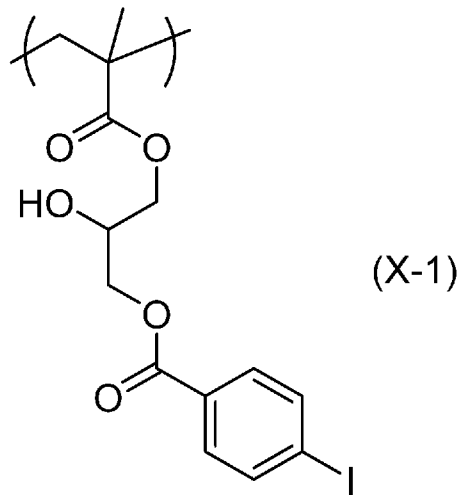


[0177] [比較例] (重合体 (X-1) の合成)

反応容器に、窒素雰囲気下、メタクリル酸グリシジル 7.0 g、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 1.6 g およびメチルイソブチルケトン 2.0 g を加えて、均一に溶解させた。その後、80℃まで昇温させ6時間加熱することで反応させた。得られた反応液をヘキサン 120 g 中に滴下させて沈殿物を得た。沈殿物を吸引濾過により回収し、ヘキサン 50 g で数回洗浄した。その後、真空乾燥機内にて60℃で12時間乾燥することにより、メタクリル酸グリシジルのホモポリマーを得た ($M_w = 2870$)。得られたポリマー 5.0 g をメチルイソブチルケトン 20.0 g に溶解させた。4-ヨード安息香酸 11.3 g および25%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 2.6 g を加え、80℃で6時間反応させた。反応終了後、メチルイソブチルケトン 100.0 g と5%シュウ酸水溶液 100.0 g を加えて有機相を分離した。有機相を数回水で洗浄した後、得られた有機相をエバポレーターで濃縮し、ヘキサン 100 g 中に滴下させて沈殿物を

得た。沈殿物を吸引濾過により回収し、ヘキサン 50.0 g で数回洗浄した。その後、真空乾燥機内にて 60℃ で 12 時間乾燥することにより、下記式 (X-1) で表される重合体 (X-1) を得た。重合体 (X-1) の Mw は 4420 であった。

[0178] [化46]



[0179] <組成物の調製>

組成物の調製に用いた [A] 化合物、[B] 溶媒、[C] 酸発生剤、[D] 架橋剤及び [E] その他の成分について以下に示す。

[0180] [[A] 化合物]

実施例：上記重合体 (A-1) ~ (A-24)、化合物 (A-25) ~ (A-28)

比較例：上記重合体 (X-1)

[0181] [[B] 溶媒]

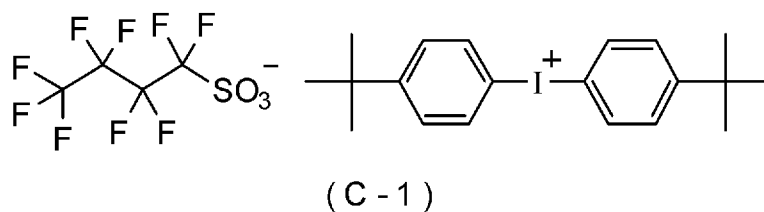
B-1：酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル

[0182] [[C] 酸発生剤]

C-1：下記式 (C-1) で表される化合物)

[0183]

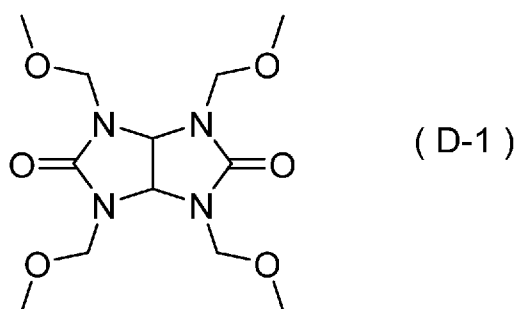
[化47]



[0184] [[D] 架橋剤]

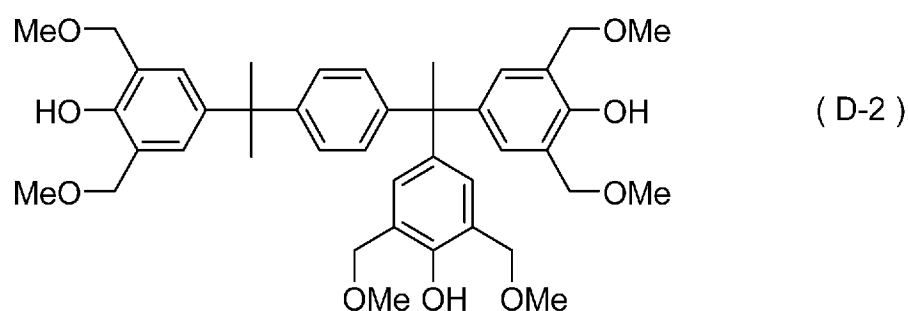
D-1 : 下記式 (D - 1) で表される化合物

[0185] [化48]



[0186] D-2 : 下記式 (D - 2) で表される化合物

[0187] [化49]



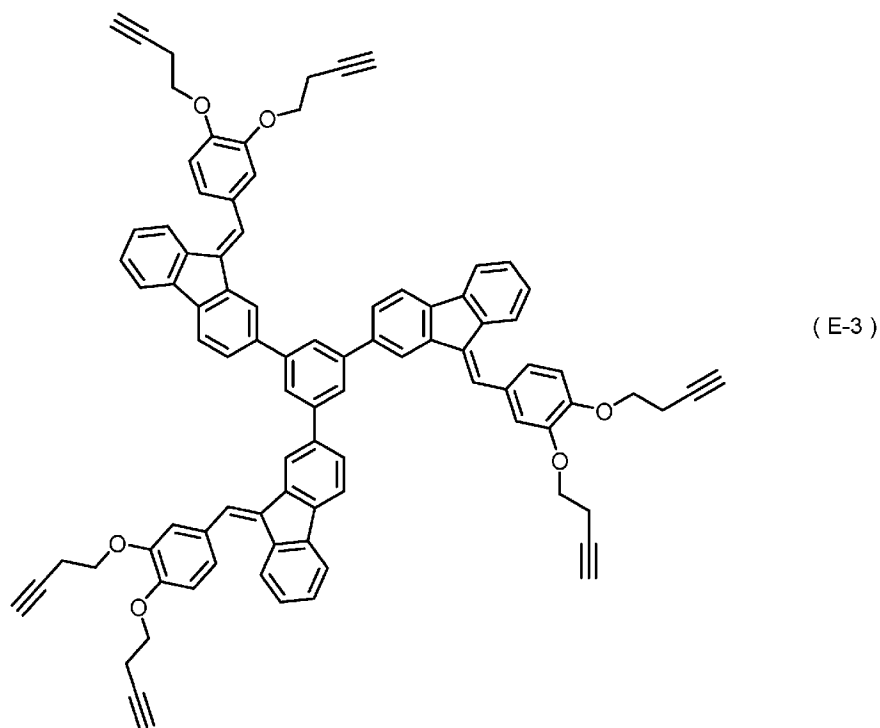
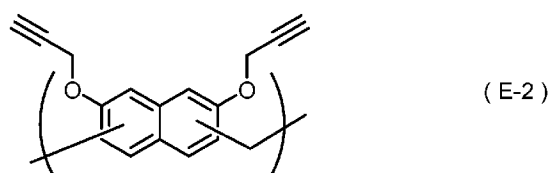
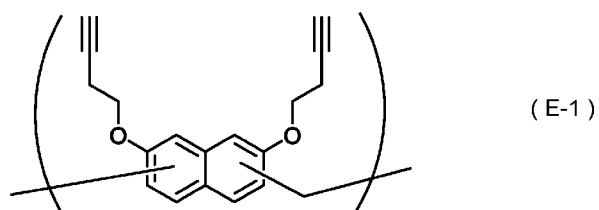
[0188] [[E] その他の成分]

E-1 : 下記式 (E - 1) で表される繰り返し単位を有する重合体 (Mw : 1500)

E-2 : 下記式 (E - 2) で表される繰り返し単位を有する重合体 (Mw : 1800)

E-3 : 下記式 (E - 3) で表される化合物

[0189] [化50]



[0190] [実施例 1 - 1]

[A] 化合物としての (A-1) 2 質量部、[C] 酸発生剤としての (C-1) 0.05 質量部及び [D] 架橋剤としての (D-1) 0.05 質量部を [B] 溶媒としての (B-1) 97.9 質量部に溶解した。得られた溶液を孔径 0.45 μm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) メンブランフィルターでろ過して、組成物 (J-1) を調製した。

[0191] [実施例 1-2 ~ 1-30 及び比較例 1-1]

下記表 1 に示す種類及び含有量の各成分を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして組成物 (J-2) ~ (J-30) 及び (CJ-1) を調製した。表 1 中の「[C] 酸発生剤」及び「[D] 架橋剤」の列における「-」は、該当する成分を使用しなかったことを示す。

[0192] [表 1]

	組成物	[A] 化合物		[B] 溶媒		[C] 酸発生剤		[D] 架橋剤		[E] その他の成分	
		種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)
実施例 1-1	J-1	A-1	1.5	B-1	98	C-1	0.05	D-1	0.05	E-1	0.5
実施例 1-2	J-2	A-1	1.5	B-1	98	C-1	0.05	D-2	0.05	E-2	0.5
実施例 1-3	J-3	A-1	1.5	B-1	98	—	—	D-2	0.05	E-3	0.5
実施例 1-4	J-4	A-2	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-2	0.05	—	—
実施例 1-5	J-5	A-3	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-2	0.05	—	—
実施例 1-6	J-6	A-4	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-2	0.05	—	—
実施例 1-7	J-7	A-5	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-1	0.05	—	—
実施例 1-8	J-8	A-6	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-2	0.05	—	—
実施例 1-9	J-9	A-7	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-2	0.05	—	—
実施例 1-10	J-10	A-8	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-1	0.05	—	—
実施例 1-11	J-11	A-9	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-2	0.05	—	—
実施例 1-12	J-12	A-10	2	B-1	97.9	C-1	0.05	D-2	0.05	—	—
実施例 1-13	J-13	A-11	2	B-1	98	—	—	—	—	—	—
実施例 1-14	J-14	A-12	2	B-1	98	—	—	—	—	—	—
実施例 1-15	J-15	A-13	2	B-1	98	—	—	—	—	—	—
実施例 1-16	J-16	A-14	2	B-1	98	—	—	—	—	—	—
実施例 1-17	J-17	A-15	2	B-1	98	—	—	—	—	—	—
実施例 1-18	J-18	A-16	2	B-1	98	—	—	—	—	—	—
実施例 1-19	J-19	A-17	2	B-1	98	—	—	—	—	—	—
実施例 1-20	J-20	A-18	2	B-1	98	—	—	—	—	—	—
実施例 1-21	J-21	A-19	2	B-1	98	—	—	—	—	—	—
実施例 1-22	J-22	A-20	2	B-1	98	—	—	—	—	—	—
実施例 1-23	J-23	A-21	2	B-1	98	—	—	—	—	—	—
実施例 1-24	J-24	A-22	2	B-1	98	—	—	—	—	—	—
実施例 1-25	J-25	A-23	2	B-1	98	—	—	—	—	—	—
実施例 1-26	J-26	A-24	2	B-1	98	—	—	—	—	—	—
実施例 1-27	J-27	A-25	2	B-1	98	—	—	—	—	—	—
実施例 1-28	J-28	A-26	2	B-1	98	—	—	—	—	—	—
実施例 1-29	J-29	A-27	2	B-1	98	—	—	—	—	—	—
実施例 1-30	J-30	A-28	2	B-1	98	—	—	—	—	—	—
比較例 1-1	CJ-1	X-1	2	B-1	98	C-1	0.05	D-1	0.05	—	—

[0193] <評価>

上記調製したレジスト下層膜形成用組成物を用いて、以下の方法により、レジストパターンの矩形性を評価した。評価結果を下記表 2 に示す。

[0194] <レジスト組成物 (R-1) の調製>

レジスト組成物 (R-1) は、4-ヒドロキシスチレンに由来する構造単位 (1)、スチレンに由来する構造単位 (2) 及び 4-tert-ブトキシスチレンに由来する構造単位 (3) (各構造単位の含有割合は、(1)/(2)/(3) = 65/5/30 (モル%)) を有する重合体 100 質量部と、感放

射線性酸発生剤としての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 1.0 質量部と、溶媒としての乳酸エチル 4,400 質量部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 1,900 質量部とを混合し、得られた溶液を孔径 0.2 μm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) メンブランフィルターでろ過することで得た。

[0195] [レジストパターン矩形性 (EUV 露光)]

12 インチシリコンウェハ上に、有機下層膜形成用材料 (JSR (株) の「HM8006」) をスピンコーター (東京エレクトロン (株) の「CLEAN TRACK ACT12」) による回転塗工法により塗工した後、250℃で60秒間加熱を行うことにより平均厚み100 nm の有機下層膜を形成した。この有機下層膜上に、ケイ素含有膜形成用組成物 (JSR (株) の「NFC SOG080」) を塗工し、220℃で60秒間加熱した後、23℃で30秒間冷却することにより平均厚み20 nm のケイ素含有膜を形成した。上記形成したケイ素含有膜上に、上記調製したレジスト下層膜形成用組成物を塗工し、250℃で60秒間加熱した後、23℃で30秒間冷却することにより平均厚み5 nm のレジスト下層膜を形成した。上記形成したレジスト下層膜上に、レジスト組成物 (R-1) を塗工し、130℃で60秒間加熱した後、23℃で30秒間冷却することにより平均厚み50 nm のレジスト膜を形成した。次いで、EUV スキャナー (ASML 社の「TWINSCAN NXE:3300B」(NA0.3、シグマ0.9、クアドルポール照明、ウェハ上寸法が線幅16 nm の1対1ラインアンドスペースのマスク) を用いてレジスト膜に極端紫外線を照射した。極端紫外線の照射後、基板を110℃で60秒間加熱を行い、次いで23℃で60秒間冷却した。その後、2.38 質量% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (20℃~25℃) を用い、パドル法により現像した後、水で洗浄し、乾燥することにより、レジストパターンが形成された評価用基板を得た。上記評価用基板のレジストパターンの測長及び観察には走査型電子顕微鏡 ((株) 日立ハイテクの「SU8220」) を用いた。レジストパターン矩形性は、

パターンの断面形状が矩形である場合を「A」（良好）と、パターンの断面に裾引きがある場合を「B」（不良）と評価した。

[0196]

[表2]

	組成物	レジストパターン 矩形性
実施例2-1	J-1	A
実施例2-2	J-2	A
実施例2-3	J-3	A
実施例2-4	J-4	A
実施例2-5	J-5	A
実施例2-6	J-6	A
実施例2-7	J-7	A
実施例2-8	J-8	A
実施例2-9	J-9	A
実施例2-10	J-10	A
実施例2-11	J-11	A
実施例2-12	J-12	A
実施例2-13	J-13	A
実施例2-14	J-14	A
実施例2-15	J-15	A
実施例2-16	J-16	A
実施例2-17	J-17	A
実施例2-18	J-18	A
実施例2-19	J-19	A
実施例2-20	J-20	A
実施例2-21	J-21	A
実施例2-22	J-22	A
実施例2-23	J-23	A
実施例2-24	J-24	A
実施例2-25	J-25	A
実施例2-26	J-26	A
実施例2-27	J-27	A
実施例2-28	J-28	A
実施例2-29	J-29	A
実施例2-30	J-30	A
比較例2-1	CJ-1	B

[0197] <評価>

上記調製したレジスト下層膜形成用組成物を用いて、以下の方法により、レジストパターンの矩形性及びエッチング後の欠陥抑制性を評価した。評価結果を下記表3に示す。

[0198] <レジスト組成物（R-2）の調製>

[0199] [化合物の合成]

レジスト組成物（R-2）の調製に用いる化合物（S-1）を、以下に示す手順により合成した。反応容器内において、150 mLの0.5 N水酸化ナトリウム水溶液を攪拌しながら、イソプロピルスズ三塩化物6.5質量部を添加し、反応を2時間実施した。析出した沈殿物をろ取し、50質量部の水で2回洗浄した後、乾燥させ、化合物（S-1）を得た。化合物（S-1）は、イソプロピルスズ三塩化物の加水分解物の酸化水酸化物生成物（ $\text{i-PrSnO}_{(3/2-x/2)}(\text{OH})_x$ （ $0 < x < 3$ ）を構造単位とする）であった。

[0200] 上記合成した化合物（S-1）2質量部と、プロピレングリコールモノエチルエーテル98質量部とを混合し、得られた混合物を活性化4 Åモレキュラーシーブにより残留水を除去した後、孔径0.2 μmのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）メンブランフィルターでろ過して、レジスト組成物（R-2）を調製した。

[0201] [レジストパターン矩形性（EUV露光）]

12インチシリコンウェハ上に、有機下層膜形成用材料（JSR（株）の「HM8006」）をスピナー（東京エレクトロン（株）の「CLEAN TRACK ACT12」）による回転塗工法により塗工した後、250℃で60秒間加熱を行うことにより平均厚み100 nmの有機下層膜を形成した。この有機下層膜上に、上記調製したレジスト下層膜形成用組成物を塗工し、220℃で60秒間加熱した後、23℃で30秒間冷却することにより平均厚み5 nmのレジスト下層膜を形成した。このレジスト下層膜上に、レジスト組成物（R-2）を、上記スピナーによる回転塗工法に

より塗工し、所定の時間経過後に、 90°C で60秒間加熱してから、 23°C で30秒間冷却することにより平均厚み35 nmのレジスト膜を形成した。EUVスキャナー（ASML社の「TWINS CAN NXE : 3300 B」）（NA0.3、シグマ0.9、クアドルポール照明、ウェハ上寸法が線幅25 nmの1対1ラインアンドスペースのマスク）を用いてレジスト膜に露光を行った。露光後、基板を 110°C で60秒間加熱し、次いで 23°C で60秒間冷却した。その後、2-ヘプタノン（ $20\sim 25^{\circ}\text{C}$ ）を用い、パドル法により現像した後、乾燥することにより、レジストパターンが形成された評価用基板を得た。上記評価用基板のレジストパターンの測長及び観察には走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクの「SU8220」）を用いた。レジストパターン矩形性は、パターンの断面形状が矩形である場合を「A」（良好）と、パターンの断面形状に裾引きがある場合を「B」（不良）と評価した。

[0202] [エッチング後の欠陥抑制性]

上記レジスト組成物（R-2）によるレジストパターンが形成された評価用基板を、エッチング装置（東京エレクトロン社の「TACTRAS」）を用いて、 $\text{O}_2=400\text{ sccm}$ 、PRESS. = 25 MT、HF RF = 400 W、LF RF = 0 W、DCS = 0 V、RDC = 50 %条件にて処理を行い、上記レジストパターンをマスクとして上記レジスト下層膜を選択的に除去した評価用基板を得た。上記評価用基板のパターンの観察には走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクの「SU8220」）を用いた。エッチング後の欠陥抑制性は、レジスト下層膜パターンの断面において、選択的にレジスト下層膜を除去した部分に残渣（欠陥）が無い場合を「A」（良好）と、残渣（欠陥）がある場合を「B」（不良）と評価した。

[表3]

	組成物	レジストパターン 矩形性	エッチング後の 欠陥抑制性
実施例3-1	J-1	A	A
実施例3-2	J-2	A	A
実施例3-3	J-3	A	A
実施例3-4	J-4	A	A
実施例3-5	J-5	A	A
実施例3-6	J-6	A	A
実施例3-7	J-7	A	A
実施例3-8	J-8	A	A
実施例3-9	J-9	A	A
実施例3-10	J-10	A	A
実施例3-11	J-11	A	A
実施例3-12	J-12	A	A
実施例3-13	J-13	A	A
実施例3-14	J-14	A	A
実施例3-15	J-15	A	A
実施例3-16	J-16	A	A
実施例3-17	J-17	A	A
実施例3-18	J-18	A	A
実施例3-19	J-19	A	A
実施例3-20	J-20	A	A
実施例3-21	J-21	A	A
実施例3-22	J-22	A	A
実施例3-23	J-23	A	A
実施例3-24	J-24	A	A
実施例3-25	J-25	A	A
実施例3-26	J-26	A	A
実施例3-27	J-27	A	A
実施例3-28	J-28	A	A
実施例3-29	J-29	A	A
実施例3-30	J-30	A	A
比較例3-1	CJ-1	B	B

[0203] 表2及び表3の結果から分かるように、実施例のレジスト下層膜形成用組成物から形成されたレジスト下層膜は、比較例のレジスト下層膜形成用組成物から形成されたレジスト下層膜と比較して、レジストパターン矩形性及びエッチング後の欠陥抑制性に優れていた。

産業上の利用可能性

[0204] 本発明のレジスト下層膜形成用組成物によれば、レジストパターン矩形性に優れる膜を形成することができる。本発明の半導体基板の製造方法によれば、レジストパターン矩形性に優れるレジスト下層膜を形成可能なレジスト下層膜形成用組成物を用いるため、半導体基板を効率的に製造することができる。従って、これらは、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造等に好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 極端紫外線での露光に供されるレジスト膜の下層膜形成用組成物であって、

ヨウ素原子を有する化合物と、

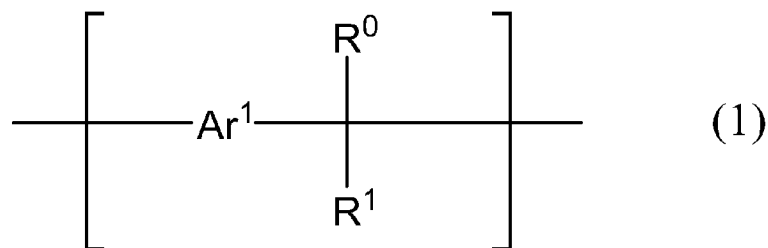
溶媒と

を含み、

上記ヨウ素原子を有する化合物が、下記式（１）で表される繰り返し単位を有する重合体、ヨウ素原子を有する分子量が750以上3000以下の芳香環含有化合物又はこれらの組み合わせであり、

上記下層膜形成用組成物における溶媒以外の成分に占める上記ヨウ素原子を有する化合物の含有割合が50質量%以上である、レジスト下層膜形成用組成物。

[化1]



（式（１）中、 Ar^1 は、環員数5～40の芳香環を有する2価の基である。 R^0 は、水素原子又は炭素数1～40の1価の有機基である。 R^1 は、炭素数1～40の1価の有機基である。 Ar^1 、 R^0 及び R^1 の少なくとも1つがヨウ素原子を有する。）

[請求項2] 上記 R^1 が環員数5～40の芳香環を有する、請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項3] 上記芳香環の水素原子の少なくとも1つがヨウ素原子で置換されている、請求項2に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項4] 上記芳香環が、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナレン環、フェナントレン環、ピレン環、フルオレン環及びペリレン

環からなる群より選ばれる少なくとも1つの芳香族炭化水素環である、請求項1～3のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項5] 上記ヨウ素原子を有する化合物は、ヒドロキシ基、下記式(2-1)で表される基及び下記式(2-2)で表される基からなる群より選ばれる少なくとも1つの基を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化2]



(式(2-1)及び(2-2)中、 R^7 は、それぞれ独立して、炭素数1～20の2価の有機基又は単結合である。*は芳香環における炭素原子との結合手である。)

[請求項6] 金属含有レジスト膜の下層膜形成用である、請求項1～3のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項7] 基板に直接又は間接にレジスト下層膜形成用組成物を塗工する工程と、

上記レジスト下層膜形成用組成物塗工工程により形成されたレジスト下層膜にレジスト膜形成用組成物を塗工する工程と、

上記レジスト膜形成用組成物塗工工程により形成されたレジスト膜を極端紫外線により露光する工程と、

少なくとも上記露光されたレジスト膜を現像する工程とを備え、

上記レジスト下層膜形成用組成物が、

ヨウ素原子を有する化合物と、

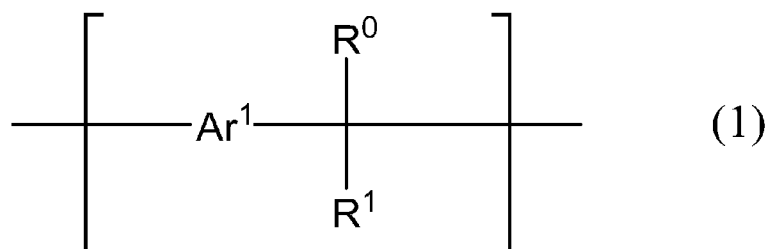
溶媒と

を含み、

上記ヨウ素原子を有する化合物が、下記式（１）で表される繰り返し単位を有する重合体、ヨウ素原子を有する分子量が７５０以上３０００以下の芳香環含有化合物又はこれらの組み合わせであり、

上記下層膜形成用組成物における溶媒以外の成分に占める上記ヨウ素原子を有する化合物の含有割合が５０質量％以上である、半導体基板の製造方法。

[化3]



（式（１）中、 Ar^1 は、環員数５～４０の芳香環を有する２価の基である。 R^0 は、水素原子又は炭素数１～４０の１価の有機基である。 R^1 は、炭素数１～４０の１価の有機基である。 Ar^1 、 R^0 及び R^1 の少なくとも１つがヨウ素原子を有する。）

[請求項8] 上記 R^1 が環員数５～４０の芳香環を有する、請求項７に記載の半導体基板の製造方法。

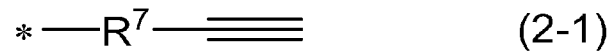
[請求項9] 上記芳香環の水素原子の少なくとも１つがヨウ素原子で置換されている、請求項８に記載の半導体基板の製造方法。

[請求項10] 上記芳香環が、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナレン環、フェナントレン環、ピレン環、フルオレン環及びペリレン環からなる群より選ばれる少なくとも１つの芳香族炭化水素環である、請求項７～９のいずれか１項に記載の半導体基板の製造方法。

[請求項11] 上記ヨウ素原子を有する化合物は、ヒドロキシ基、下記式（２－１）で表される基及び下記式（２－２）で表される基からなる群より選

ばれる少なくとも1つの基を有する、請求項7～9のいずれか1項に記載の半導体基板の製造方法。

[化4]



(式(2-1)及び(2-2)中、 R^7 は、それぞれ独立して、炭素数1～20の2価の有機基又は単結合である。＊は芳香環における炭素原子との結合手である。)

[請求項12] 上記レジスト膜が金属を含有する、請求項7～9のいずれか1項に記載の半導体基板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/033814

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/11(2006.01)i; **G03F 7/004**(2006.01)i; **G03F 7/039**(2006.01)i; **G03F 7/20**(2006.01)i; **H01L 21/027**(2006.01)i
 FI: G03F7/11 503; G03F7/039 601; G03F7/004 531; H01L21/30 573; G03F7/20 501; G03F7/20 521; G03F7/11 502

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; G03F7/004; G03F7/039; G03F7/20; H01L21/027

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 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)

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 2016/158457 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 06 October 2016 (2016-10-06) claims, examples	1-12
X	WO 2017/038643 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 09 March 2017 (2017-03-09) claims, examples	1-2, 4-8, 10-12
Y	WO 2014/038483 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 13 March 2014 (2014-03-13) claims, example 26	1-12
X	WO 2020/040161 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 27 February 2020 (2020-02-27) paragraph [0033]	1-12
Y		1-12
X	JP 2020-084175 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 04 June 2020 (2020-06-04) claims, examples	1-12

☒ 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

14 November 2023

Date of mailing of the international search report

28 November 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

International application No.

PCT/JP2023/033814

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-513312 A (AZ ELECTRONIC MATERIALS USA CORP.) 29 May 2014 (2014-05-29) claims, examples	1-12

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 2016/158457 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 06 October 2016 (2016-10-06) claims, examples & US 2018/0095368 A1 claims, examples & EP 3279179 A1 & CN 107428646 A & KR 10-2017-0133367 A & TW 201708171 A

Document 2: WO 2017/038643 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 09 March 2017 (2017-03-09) claims, examples & US 2018/0246409 A1 claims, examples & EP 3346334 A1 & CN 107924131 A & KR 10-2018-0048799 A & TW 201723663 A

The invention in claims 1 and 7 has two options for "a compound having an iodine atom." The invention grasped on the basis of the option of "a polymer having a repeating unit represented by formula (1)" is referred to as "the invention in claim 1(1), the invention in claim 7(1)" for convenience. The invention grasped on the basis of the option of "aromatic ring-containing compound containing an iodine atom and having a molecular weight of 750 to 3000" is referred to as "the invention in claim 1(2), the invention in claim 7(2)" for convenience.

(Invention 1) Claims 1(1), 2-6, 7(1), and 8-12

The invention in claims 1(1), 2-6, 7(1), and 8-12 lacks novelty in light of any of documents 1 and 2, and thus does not have a special technical feature.

Thus, the invention in claims 1(1), 2-6, 7(1), and 8-12 has the common technical feature of a "composition for forming a resist underlayer film for exposure to extreme ultraviolet rays, the composition comprising a compound having an iodine atom, and a solvent, wherein the compound having an iodine is a polymer having repeating units represented by formula (1), wherein the proportion of the compound having an iodine atom in the components other than the solvent in the composition for forming a resist bottom film is at least 50 mass%," and is thus classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 1(2), 7(2)

The invention in claims 1(2) and 7(2) shares, with claims 1(1) and 7(1) classified as invention 1, the common technical feature of a "composition for forming a resist underlayer film for exposure to extreme ultraviolet rays, the composition comprising a compound having an iodine atom, and a solvent, wherein the compound having an iodine is a compound having an iodine atom and an aromatic ring, and wherein the proportion of the compound having an iodine atom in the components other than the solvent in the composition for forming a resist bottom film is at least 50 mass%."

However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosures of documents 1-2 and thus cannot be the to be a special technical feature.

Also, there are no other identical or corresponding special technical features between these inventions.

Also, claims 1(2) and 7(2) are not dependent on claim 1(1) and 7(1).

Furthermore, claims 1(2) and claim 7(2) are not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Thus, claims 1(2) and claim 7(2) cannot classified as invention 1.

Thus, the invention in claims 1(1) and 7(2) have the special technical feature of a "composition for forming a resist underlayer film for exposure to extreme ultraviolet rays, the composition comprising a compound having an iodine atom, and a solvent, wherein the compound having an iodine is an aromatic ring-containing compound containing an iodine atom and having a molecular weight of 750 to 3000, and wherein the proportion of the compound having an iodine atom in the components other than the solvent in the composition for forming a resist bottom film is at least 50 mass%," and is thus classified as invention 2.

<Appendix>

The description "aromatic ring-containing compound containing an iodine atom and having a molecular weight of 750 to 3000" in invention 2 is too broad, and the difference from, for example, "a polymer having repeating units represented by formula (1) (in the example, the molecular size is equivalent because the Mw is 1980 to 3000)" in invention 1 is also unclear.

Therefore, even if the additional examination fee had been paid, no meaningful examination could have been conducted given the lack of composition to identify the "aromatic ring-containing compound containing an iodine atom and having a molecular weight of 750 to 3000" in invention 2, and it was decided not to require the additional examination fee.

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

In addition, in paragraph [0016] in the present specification, it is described that the "aromatic ring" of "compound containing an iodine atom" may include a complex aromatic ring in addition to an aromatic hydrocarbon ring, but there is no similarity between the two, so the number of inventions is further increased if the "complex aromatic ring" is included in the "compound having an iodine atom" in the present specification.

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/JP2023/033814

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2016/158457	A1	06 October 2016	US 2018/0095368 A1 claims, examples EP 3279179 A1 CN 107428646 A KR 10-2017-0133367 A TW 201708171 A	
WO	2017/038643	A1	09 March 2017	US 2018/0246409 A1 claims, examples EP 3346334 A1 CN 107924131 A KR 10-2018-0048799 A TW 201723663 A	
WO	2014/038483	A1	13 March 2014	US 2015/0248057 A1 claims, example 26 KR 10-2015-0052861 A TW 201418892 A	
WO	2020/040161	A1	27 February 2020	US 2021/0206901 A1 paragraph [0103] CN 112639020 A KR 10-2021-0047822 A TW 202024006 A	
JP	2020-084175	A	04 June 2020	US 2020/0159120 A1 claims, examples EP 3657254 A1 CN 111208710 A KR 10-2020-0060278 A TW 202026339 A	
JP	2014-513312	A	29 May 2014	US 2012/0202155 A1 claims, examples EP 2673675 A1 TW 201239047 A CN 103370653 A KR 10-2014-0032972 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/11(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i FI: G03F7/11 503; G03F7/039 601; G03F7/004 531; H01L21/30 573; G03F7/20 501; G03F7/20 521; G03F7/11 502										
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; G03F7/004; G03F7/039; G03F7/20; H01L21/027										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table>			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
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									
国際調査で利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	WO 2016/158457 A1（三菱瓦斯化学株式会社）06.10.2016（2016-10-06） 請求の範囲、実施例	1-12								
X	WO 2017/038643 A1（三菱瓦斯化学株式会社）09.03.2017（2017-03-09） 請求の範囲、実施例	1-2, 4-8, 10-12								
Y	WO 2014/038483 A1（日産化学工業株式会社）13.03.2014（2014-03-13） 特許請求の範囲、実施例 2 6	1-12								
X	WO 2020/040161 A1（三菱瓦斯化学株式会社）27.02.2020（2020-02-27） [0033]	1-12								
Y		1-12								
X	JP 2020-084175 A（信越化学工業株式会社）04.06.2020（2020-06-04） 特許請求の範囲、実施例	1-12								
X	JP 2014-513312 A（エイゼット・エレクトロニック・マテリアルズ・ユーエスエイ・ コーポレーション）29.05.2014（2014-05-29） 特許請求の範囲、実施例	1-12								
☐ 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 14.11.2023		国際調査報告の発送日 28.11.2023								
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） 福田 由紀 2C 9112 電話番号 03-3581-1101 内線 3221								

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ろの国際調査機関は認めた。

文献1：W0 2016/158457 A1（三菱瓦斯化学株式会社）06.10.2016(2016-10-06)

請求の範囲、実施例

& US 2018/0095368 A1

claims, examples

& EP 3279179 A1

& CN 107428646 A

& KR 10-2017-0133367 A

& TW 201708171 A

文献2：W0 2017/038643 A1（三菱瓦斯化学株式会社）09.03.2017(2017-03-09)

請求の範囲、実施例

& US 2018/0246409 A1

claims, examples

& EP 3346334 A1

& CN 107924131 A

& KR 10-2018-0048799 A

& TW 201723663 A

請求項1，7に係る発明は、「ヨウ素原子を有する化合物」について、2つの選択肢が記載されており、選択肢「式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体」に基づいて把握される発明を、便宜上「請求項1(1)に係る発明、請求項7(1)に係る発明」と呼び、選択肢「ヨウ素原子を有する分子量が750以上3000以下の芳香環含有化合物」に基づいて把握される発明を、便宜上「請求項1(2)に係る発明、請求項7(2)に係る発明」と呼ぶ。

(発明1) 請求項1(1)，2-6，7(1)，8-12

請求項1(1)，2-6，7(1)，8-12に係る発明は、文献1又は文献2のいずれかにより新規性が欠如しているため、特別な技術的意義を有しない。

よって、請求項1(1)，2-6，7(1)，8-12に係る発明は、「極端紫外線での露光に供されるレジスト膜の下層膜形成用組成物であって、ヨウ素原子を有する化合物と、溶媒とを含み、上記ヨウ素を有する化合物が、式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体であり、上記下層膜形成用組成物における溶媒以外の成分に占める上記ヨウ素原子を有する化合物の含有割合が50質量%以上である、レジスト下層膜形成用組成物」という共通の技術的特徴を有しているので、発明1に区分する。

(発明2) 請求項1(2)，7(2)

請求項1(2)，請求項7(2)に係る発明は、発明1に区分された請求項1(1)，請求項7(1)と、「極端紫外線での露光に供されるレジスト膜の下層膜形成用組成物であって、ヨウ素原子を有する化合物と、溶媒とを含み、上記ヨウ素を有する化合物が、ヨウ素原子と芳香環を有する化合物であり、上記下層膜形成用組成物における溶媒以外の成分に占める上記ヨウ素原子を有する化合物の含有割合が50質量%以上である、レジスト下層膜形成用組成物」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、当該技術的特徴は、特別の技術的特徴であるとはいえない。

また、これらの発明の間には、他の同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項1(2)、請求項7(2)は、請求項1(1)、請求項7(1)の従属請求項ではない。

また、請求項1(2)、請求項7(2)は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項1(2)、請求項7(2)は、発明1に区分できない。

そして、請求項1(2)、請求項7(2)は、「極端紫外線での露光に供されるレジスト膜の下層膜形成用組成物であって、ヨウ素原子を有する化合物と、溶媒とを含み、上記ヨウ素を有する化合物が、ヨウ素原子を有する分子量が750以上3000以下の芳香環含有化合物であり、上記下層膜形成用組成物における溶媒以外の成分に占める上記ヨウ素原子を有する化合物の含有割合が50質量%以上である、レジスト下層膜形成用組成物」という特別な技術的特徴を有しているので、発明2に区分する。

<付記>

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）

発明2の「ヨウ素原子を有する分子量が750以上3000以下の芳香環含有化合物」という記載では、範囲が広すぎ、例えば、発明1の「式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体（実施例では、 M_w が1980～3000なので分子の大きさが同等）」との差異も不明瞭である。

よって、仮に追加調査手数料が納付されたとしても、発明2の「ヨウ素原子を有する分子量が750以上3000以下の芳香環含有化合物」を特定するための構成が欠けていることから、有意義な調査を行うことができないため、追加調査手数料の納付を求めないことにした。

なお、本願明細書[0016]には、「ヨウ素原子を有する化合物」中の「芳香環」として、芳香族炭化水素環の他に、複素芳香環を含んでも良い点が記載されているが、両者は類似性がないことから、本願の「ヨウ素原子を有する化合物」に「複素芳香環」を含ませる場合、発明の数は更に増加するので留意されたい。

1. ☐ 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。
2. ☒ 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。
3. ☐ 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ので、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。
4. ☐ 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ので、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/JP2023/033814

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
WO	2016/158457	A1	06.10.2016	US	2018/0095368	A1
				claims, examples		
				EP	3279179	A1
				CN	107428646	A
				KR	10-2017-0133367	A
				TW	201708171	A

WO	2017/038643	A1	09.03.2017	US	2018/0246409	A1
				claims, examples		
				EP	3346334	A1
				CN	107924131	A
				KR	10-2018-0048799	A
				TW	201723663	A

WO	2014/038483	A1	13.03.2014	US	2015/0248057	A1
				claims, example 26		
				KR	10-2015-0052861	A
				TW	201418892	A

WO	2020/040161	A1	27.02.2020	US	2021/0206901	A1
				[0103]		
				CN	112639020	A
				KR	10-2021-0047822	A
				TW	202024006	A

JP	2020-084175	A	04.06.2020	US	2020/0159120	A1
				claims, examples		
				EP	3657254	A1
				CN	111208710	A
				KR	10-2020-0060278	A
				TW	202026339	A

JP	2014-513312	A	29.05.2014	US	2012/0202155	A1
				claims, examples		
				EP	2673675	A1
				TW	201239047	A
				CN	103370653	A
				KR	10-2014-0032972	A
