

(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11月14日(14.11.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/232380 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/11 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
C08F 212/02 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)
C08L 25/00 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/017062

(22) 国際出願日: 2024年5月8日(08.05.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-077314 2023年5月9日(09.05.2023) JP

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(72) 発明者: 水落龍太(MIZUOCHI Ryuta); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP).
田村護(TAMURA Mamoru); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 高岡亮一, 外(TAKAOKA Ryoichi et al.); 〒1710021 東京都豊島区西池袋5-4-7 池袋トーセイビル5階 高岡IP特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) Title: RESIST UNDERLAYER FILM-FORMING COMPOSITION

(54) 発明の名称: レジスト下層膜形成用組成物

(57) Abstract: The present invention pertains to a resist underlayer film-forming composition containing a polymer and a crosslinking agent. The polymer has a structural unit (A) having a polycyclic aromatic structure. The resist underlayer film-forming composition is for, in lithography using a photo-resist film or an electron beam-resist film, forming, on a nitrogen atom-containing substrate, an underlayer film of the resist film.

(57) 要約: 本発明は、ポリマーと、架橋剤とを含有し、前記ポリマーが、多環芳香族構造を有する構造単位(A)を有し、フォトリソレジスト膜又は電子線レジスト膜を用いたリソグラフィーにおいて、窒素原子含有基板の上に前記レジスト膜の下層膜を形成するためのレジスト下層膜形成用組成物に関する。



WO 2024/232380 A1

明 細 書

発明の名称：レジスト下層膜形成用組成物

技術分野

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

背景技術

[0002] 半導体製造プロセスの進展や大規模集積回路（LSI）の微細化に伴い、レジスト組成物を用いたリソグラフィーにおいても微細加工が行われている。具体的には、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、フォトレジストパターンに対応する微細凹凸を形成する加工法などが利用されている。

[0003] このようなレジスト組成物を用いた微細加工について、さらなる精度向上のために、レジスト下層膜の高品質化や特性向上が求められている。例えば、レジスト下層膜を形成する基板や基板の膜に窒素原子が含まれている場合等において、基板からアミン成分が拡散し、レジストの解像度が低下することがある（特許文献1～3）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-39811号公報

特許文献2：特開2008-39815号公報

特許文献3：特開2010-134437号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、窒素原子を含む基板を用いた場合にも、精度良くフォトレジス

トパターンを形成できるレジスト下層膜形成用の組成物であり、かつ、露光時において反射防止膜として使用可能な組成物を提供する。さらに、本発明の組成物により形成したレジスト下層膜を基板上に形成後、パターン形成までに例えば数日以上の間が経過した場合にも、この期間に基板由来のアミン成分が拡散し、フォトリソレジストパターンの精度が低下することを抑制できる組成物を提供する。

課題を解決するための手段

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

[0007] すなわち、本発明は以下の態様を包含する。

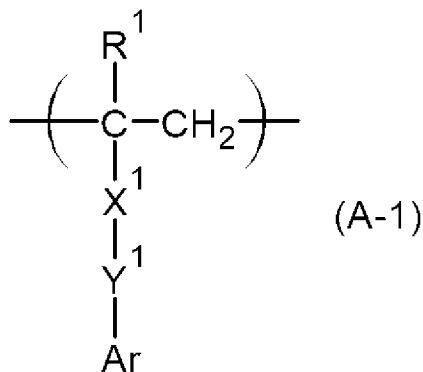
[1] ポリマーと、架橋剤とを含有し、
前記ポリマーが、多環芳香族構造を有する構造単位（A）を有し、
フォトリソレジスト膜又は電子線レジスト膜を用いたリソグラフィーにおいて、窒素原子含有基板の上に前記レジスト膜の下層膜を形成するためのレジスト下層膜形成用組成物。

[2] 前記ポリマーが、前記多環芳香族構造を前記ポリマーの側鎖に有する、[1]に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[3] 前記多環芳香族構造が、置換されていてもよい、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、トリフェニレン、クリセン、ナフトセン、ビフェニレン、フルオレン、及びカルバゾールから選ばれる、[1]又は[2]に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[4] 前記単位構造（A）が、下記式（A-1）で表される単位構造である、[1]～[3]のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化1]



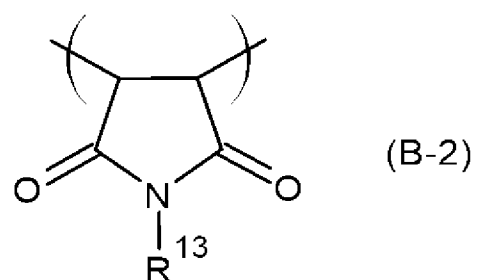
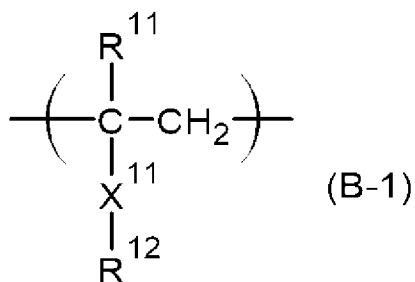
(式(A-1)中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。 X^1 は、単結合、エステル基又はアミド基を表す。 Y^1 は、単結合、又は炭素原子数1～6のアルキレン基を表す。 Ar は、置換されていてもよい、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、トリフェニレン、クリセン、ナフタセン、ビフェニレン、フルオレン、又はカルバゾールから水素原子を除いた1価の基を表す。)

[5] 前記ポリマーが、さらに反応性基を有する単位構造(B)を有し、

前記架橋剤が、前記反応性基と反応可能な官能基を有する、[1]～[4]のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[6] 前記単位構造(B)が、下記式(B-1)で表される単位構造及び下記式(B-2)で表される単位構造の少なくともいずれかである、[5]に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化2]



(式(B-1)中、 R^{11} は、水素原子又はメチル基を表す。 X^{11} は、エステ

ル基又はアミド基を表す。R¹²は、前記反応性基を有する炭素原子数1～12の1価の基を表す。

式(B-2)中、R¹³は、前記反応性基を有する炭素原子数1～12の1価の基を表す。)

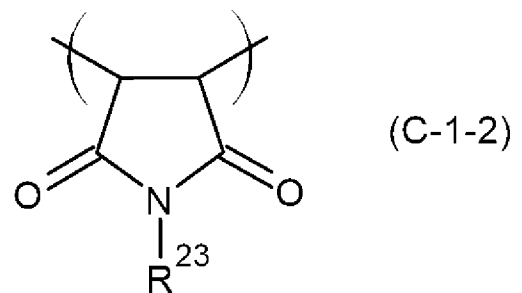
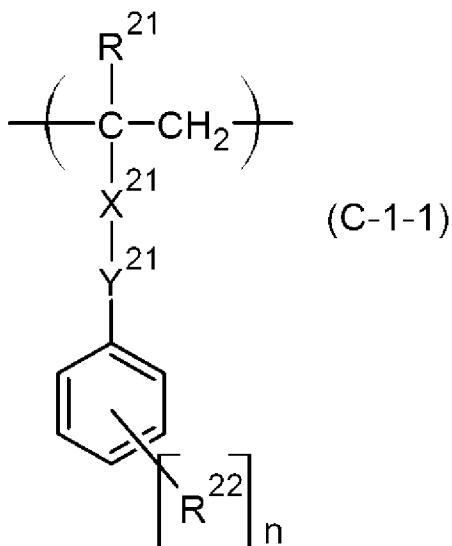
[7] 前記ポリマーが、単環芳香族構造を有する単位構造(C-1)及びマレイミド構造に由来する単位構造(C-2)の少なくともいずれかの単位構造(C)を更に有する、[1]～[6]のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[8] 前記単位構造(C-1)が、下記式(C-1-1)で表される単位構造であり、

前記単位構造(C-2)が、下記式(C-2-1)で表される単位構造である、

[7]に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化3]



(式(C-1-1)中、R²¹は、水素原子又はメチル基を表す。X²¹は、単結合、エステル基又はアミド基を表す。Y²¹は、単結合、又は炭素原子数1～6のアルキレン基を表す。R²²は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～6のアルキル基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～6のアルコキシ基を表す。nは、0～5の整

数を表す。 R^{22} が2つ以上のとき、2つ以上の R^{22} は同じであってもよいし異なってもよい。

式(C-1-2)中、 R^{23} は、水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～10のアリール基を表す。)

[9] 前記ポリマーの全単位構造に対する前記単位構造(A)のモル割合が、40モル%以上である、[1]～[8]のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[10] 前記ポリマーの全単位構造に対する前記単位構造(B)のモル割合が、5モル%～40モル%である、[5]～[9]のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[11] 前記ポリマーが、反応性基を有する単位構造(B)並びに単環芳香族構造を有する単位構造(C-1)及びマレイミド構造に由来する単位構造(C-2)の少なくともいずれかの単位構造(C)を更に有し、

前記架橋剤が、前記反応性基と反応可能な官能基を有し、

前記単位構造(A)が、下記式(A-1)で表される単位構造であり、

前記単位構造(B)が、下記式(B-1)で表される単位構造及び下記式(B-2)で表される単位構造の少なくともいずれかであり、

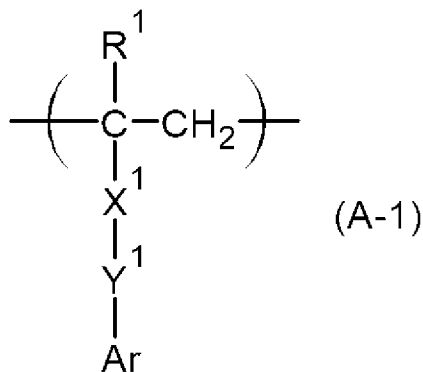
前記単位構造(C-1)が、下記式(C-1-1)で表される単位構造であり、

前記単位構造(C-2)が、下記式(C-2-1)で表される単位構造であり、

前記ポリマーの全単位構造に対する前記単位構造(A)のモル割合が、40モル%以上であり、

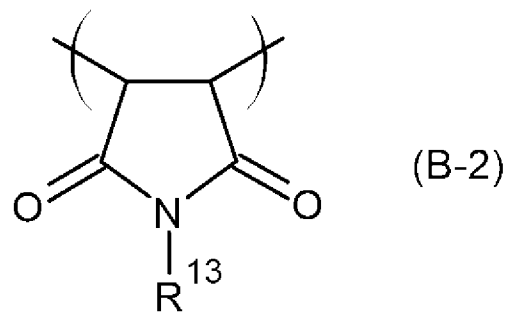
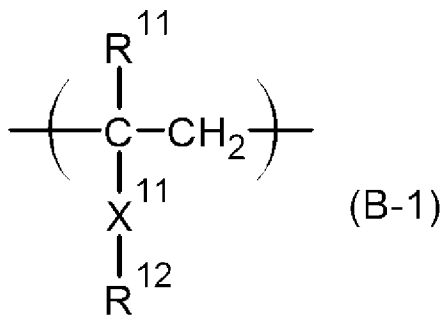
前記ポリマーの全単位構造に対する前記単位構造(B)のモル割合が、5モル%～40モル%である、[1]～[10]のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化4]



(式(A-1)中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。 X^1 は、単結合、エステル基又はアミド基を表す。 Y^1 は、単結合、又は炭素原子数1～6のアルキレン基を表す。 Ar は、置換されていてもよい、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、トリフェニレン、クリセン、ナフタセン、ビフェニレン、フルオレン、又はカルバゾールから水素原子を除いた1価の基を表す。)

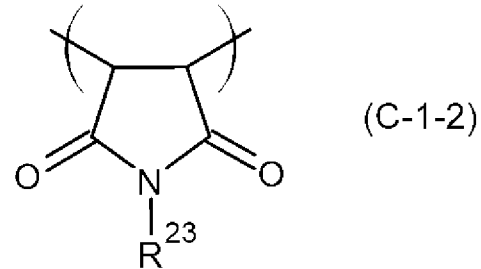
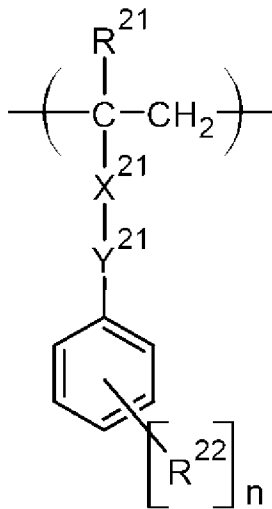
[化5]



(式(B-1)中、 R^{11} は、水素原子又はメチル基を表す。 X^{11} は、エステル基又はアミド基を表す。 R^{12} は、前記反応性基を有する炭素原子数1～6の1価の基を表す。)

式(B-2)中、 R^{13} は、前記反応性基を有する炭素原子数1～6の1価の基を表す。)

[化6]



(式(C-1-1)中、 R^{21} は、水素原子又はメチル基を表す。 X^{21} は、単結合、エステル基又はアミド基を表す。 Y^{21} は、単結合、又は炭素原子数1～6のアルキレン基を表す。 R^{22} は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～6のアルキル基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～6のアルコキシ基を表す。 n は、0～5の整数を表す。 R^{22} が2つ以上のとき、2つ以上の R^{22} は同じであってもよいし異なってもよい。

式(C-1-2)中、 R^{23} は、水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6～10のアリール基を表す。)

[12] 前記架橋剤の含有量が、前記ポリマーの20質量%～50質量%である、[1]～[11]のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[13] 前記窒素原子含有基板の上に、[1]～[12]のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いて形成された下層膜。

[14] 膜厚が10nm未満である、[13]に記載の下層膜。

[15] 前記窒素原子含有基板の上に、[1]～[12]のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いて、下層膜を形成する工程と、

前記下層膜の上に、フォトリソ膜及び電子線レジスト膜のいずれかの

レジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に光照射又は電子線照射を行い、次いで、前記レジスト膜を現像し、レジストパターンを得る工程とを含む、レジストパターン付基板の製造方法。

〔16〕 前記下層膜形成後、12時間以上経過後、前記レジスト膜を形成する工程を含む、〔15〕に記載のレジストパターン付基板の製造方法。

〔17〕 前記窒素原子含有基板の上に、〔1〕～〔12〕のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いて、下層膜を形成する工程と、

前記下層膜の上に、フォトリソレジスト膜及び電子線レジスト膜のいずれかのレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に光照射又は電子線照射を行い、次いで、前記レジスト膜を現像し、レジストパターンを得る工程と、

前記レジストパターンをマスクに用いて前記下層膜をエッチングし、パターン化された下層膜を形成する工程と、
を含む半導体素子の製造方法。

発明の効果

〔0008〕 本発明によれば、アミン成分の拡散によるレジスト解像度の低下を抑制可能なレジスト下層膜を形成できる。また、本発明によれば、基板にレジスト下層膜を形成した後、パターン形成までに所定期間経過した場合にも解像度が低下しにくいレジスト下層膜を形成できる。

発明を実施するための形態

〔0009〕（レジスト下層膜形成用組成物）

本発明のレジスト下層膜形成用組成物は、フォトリソレジスト膜又は電子線レジスト膜を用いたリソグラフィーにおいて、窒素原子含有基板の上に前記レジスト膜の下層膜を形成するために用いられる。

本発明のレジスト下層膜形成用組成物は、ポリマーと、架橋剤とを含有する。

ポリマーは、多環芳香族構造を有する単位構造（A）を有する。

[0010] レジスト下層膜形成用組成物が、ポリマーと架橋剤とを含有し、ポリマーが、多環芳香族構造を有する単位構造（A）を有することにより、レジストの解像度低下を抑制可能なレジスト下層膜を形成できる。また、レジスト下層膜を形成した後、所定期間経過した場合にも、解像度が低下しにくいレジスト下層膜を形成できる。

上記所定期間は、例えば12時間以上、24時間以上、48時間以上、72時間以上、92時間以上である。保管温度は例えば20℃～30℃、保管湿度は例えば30～70%RH、30～60%RH、35～55%RHである。

[0011] <ポリマー>

ポリマーは、多環芳香族構造を有する単位構造（A）を有する。ポリマーは、多環芳香族構造を側鎖に有することが好ましい。

また、ポリマーは、反応性基を有する単位構造（B）を有することが好ましい。また、架橋剤が、反応性基と反応可能な反応基を有することが好ましい。以下、このポリマーを「特定のポリマー」と称することがある。

[0012] <<単位構造（A）>>

単位構造（A）は、多環芳香族構造を有する単位構造である。

本明細書において多環芳香族構造とは、芳香族性を示す2つ以上の芳香族環から構成される構造であり、縮合環を有する縮合多環芳香族構造、及び複数の芳香族環が単結合で直接結合している芳香族環集合構造を含む。

多環芳香族構造は、炭化水素のみから構成される構造であってもよいし、ヘテロ原子（例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子）を有する構造であってもよい。

[0013] 縮合多環芳香族構造としては、特に制限されないが、例えば、ナフタレン構造、アントラセン構造、フェナントレン構造、ピレン構造、トリフェニレン構造、クリセン構造、ナフタセン構造、ビフェニレン構造、及びフルオレン構造等が挙げられる。

[0014] 芳香族環集合構造としては、特に制限されないが、例えば、カルバゾール

構造、ビフェニル構造、テルフェニル構造、クアテルフェニル構造、ビナフタレン構造、フェニルナフタレン構造、フェニルフルオレン構造、及びジフェニルフルオレン構造等が挙げられる。

[0015] 多環芳香族構造は、好ましくは、置換されていてもよい、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、トリフェニレン、クリセン、ナフトセン、ビフェニレン、フルオレン、及びカルバゾールから選ばれる。

[0016] 多環芳香族構造（縮合多環芳香族構造、芳香族環集合構造）は、置換基により置換されていてもよい。置換されていてもよい置換基としては、特に制限されないが、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、チオール基、シアノ基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、チオアルキル基などが挙げられる。

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、ヨウ素原子などが挙げられる。

上記アルキル基としては、例えば、炭素原子数 1～6 のアルキル基が挙げられる。炭素原子数 1～6 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、1-メチル-*n*-ブチル基、2-メチル-*n*-ブチル基、3-メチル-*n*-ブチル基、1, 1-ジメチル-*n*-プロピル基、1, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、2, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-*n*-プロピル基、*n*-ヘキシル基、1-メチル-*n*-ペンチル基、2-メチル-*n*-ペンチル基、3-メチル-*n*-ペンチル基、4-メチル-*n*-ペンチル基、1, 1-ジメチル-*n*-ブチル基、1, 2-ジメチル-*n*-ブチル基、1, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、2, 2-ジメチル-*n*-ブチル基、2, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、3, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、1-エチル-*n*-ブチル基、2-エチル-*n*-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、1, 2, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-1-メチル-*n*-プロピル基及び1-エチル-2-メチル-*n*-プロピル基等が挙げられる。また上記アルキル基

として環状アルキル基を用いることもでき、例えば炭素原子数 1 ～ 10 の環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、1-メチルシクロプロピル基、2-メチルシクロプロピル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロブチル基、2-メチルシクロブチル基、3-メチルシクロブチル基、1, 2-ジメチルシクロプロピル基、2, 3-ジメチルシクロプロピル基、1-エチルシクロプロピル基、2-エチルシクロプロピル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロペンチル基、2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロブチル基、2-エチルシクロブチル基、3-エチルシクロブチル基、1, 2-ジメチルシクロブチル基、1, 3-ジメチルシクロブチル基、2, 2-ジメチルシクロブチル基、2, 3-ジメチルシクロブチル基、2, 4-ジメチルシクロブチル基、3, 3-ジメチルシクロブチル基、1-n-プロピルシクロプロピル基、2-n-プロピルシクロプロピル基、1-i-プロピルシクロプロピル基、2-i-プロピルシクロプロピル基、1, 2, 2-トリメチルシクロプロピル基、1, 2, 3-トリメチルシクロプロピル基、2, 2, 3-トリメチルシクロプロピル基、1-エチル-2-メチルシクロプロピル基、2-エチル-1-メチルシクロプロピル基、2-エチル-2-メチルシクロプロピル基及び2-エチル-3-メチルシクロプロピル基などが挙げられる。

アルコキシ基としては、例えば、炭素原子数 1 ～ 6 のアルコキシ基が挙げられる。炭素原子数 1 ～ 6 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基などが挙げられる。

アミド基としては、例えば、炭素原子数 1 ～ 12 のアミド基が挙げられる。炭素原子数 1 ～ 12 のアミド基としては、例えば、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオンアミド基、イソブチルアミド基、ベンズアミド基、ナフチルアミド基、アクリルアミド基などが挙げられる。

アルコキシカルボニル基としては、例えば、炭素原子数 2 ～ 12 のアルコキシカルボニル基が挙げられる。炭素原子数 2 ～ 12 のアルコキシカルボニ

ル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基などが挙げられる。

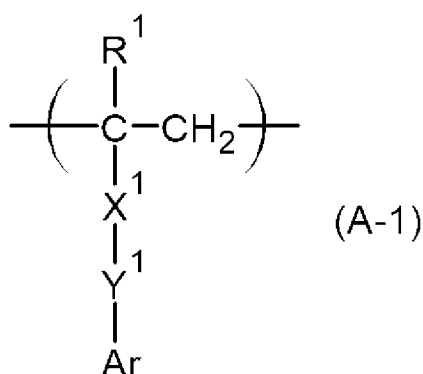
チオアルキル基としては、例えば、炭素原子数 1 ～ 6 のチオアルキル基が挙げられる。炭素原子数 1 ～ 6 のチオアルキル基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基、ヘキシルチオ基などが挙げられる。

[0017] 多環芳香族構造は、本発明の効果を好適に得る観点から、ナフタレン構造、アントラセン構造、フェナントレン構造、ピレン構造、トリフェニレン構造、クリセン構造、ナフタセン構造、ビフェニレン構造、フルオレン構造、又はカルバゾール構造であるのが好ましく、ナフタレン構造、アントラセン構造、フェナントレン構造、ピレン構造、又はカルバゾール構造であるのがより好ましく、ナフタレン構造又はカルバゾール構造であるのがさらに好ましい。

多環芳香族構造は、1 種類又は 2 種以上でもよいが、好ましくは 1 種又は 2 種である。

[0018] 単位構造 (A) としては、特に制限されないが、本発明の効果を好適に得る観点から、下記式 (A-1) で表される単位構造が好ましい。

[化7]



(式 (A-1) 中、R¹は、水素原子又はメチル基を表す。X¹は、単結合、エステル基又はアミド基を表す。Y¹は、単結合、又は炭素原子数 1 ～ 6 のアルキレン基を表す。Arは、置換されていてもよい、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、トリフェニレン、クリセン、ナフタセン、ビフェニレン、フルオレン、又はカルバゾールから水素原子を除いた 1 価の

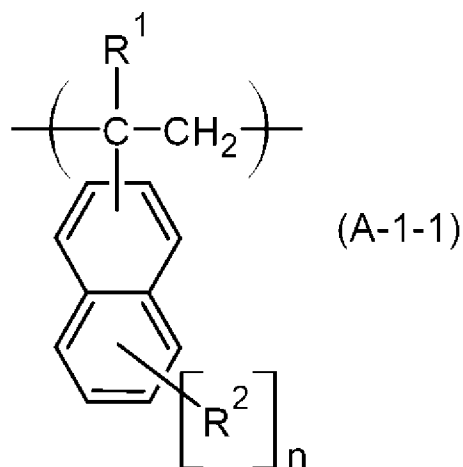
基を表す。)

[0019] 式(A-1)で表される単位構造は、Arとしてナフタレンを側鎖に有するビニルナフタレン等が含まれる。

[0020] Arが有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、チオール基、シアノ基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、チオアルキル基などが挙げられる。

[0021] 式(A-1)で表される単位構造としては、特に制限されないが、本発明の効果を好適に得る観点から、下記式(A-1-1)で表される単位構造が好ましい。

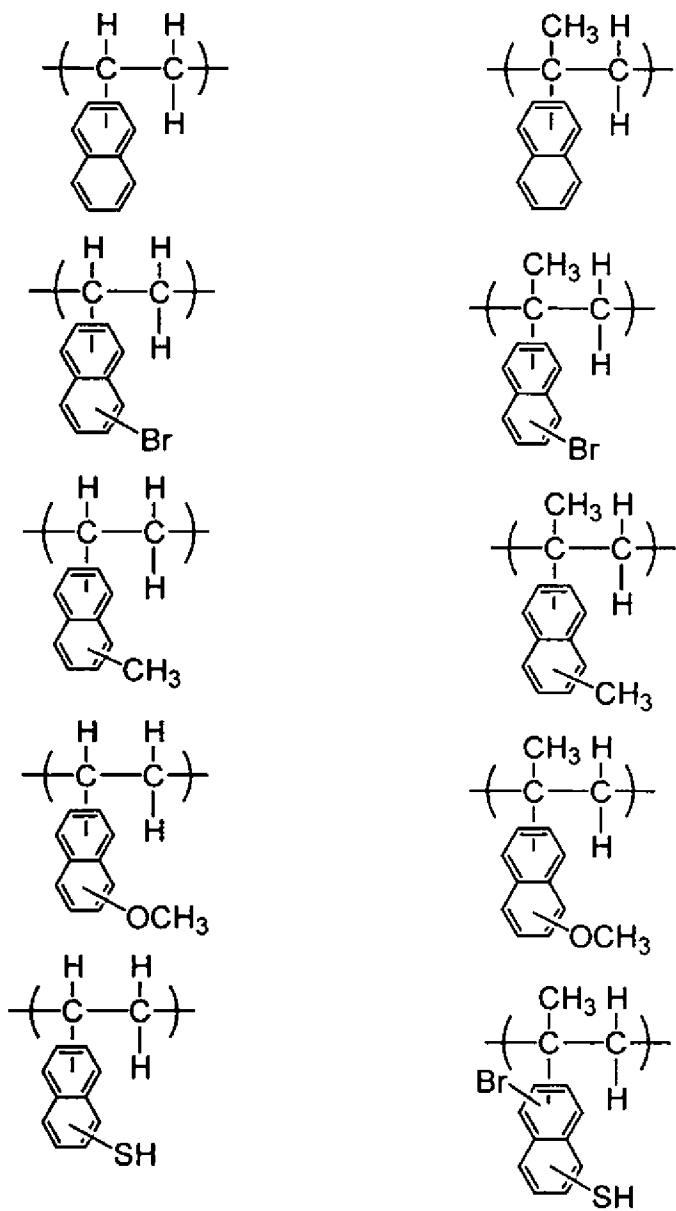
[化8]



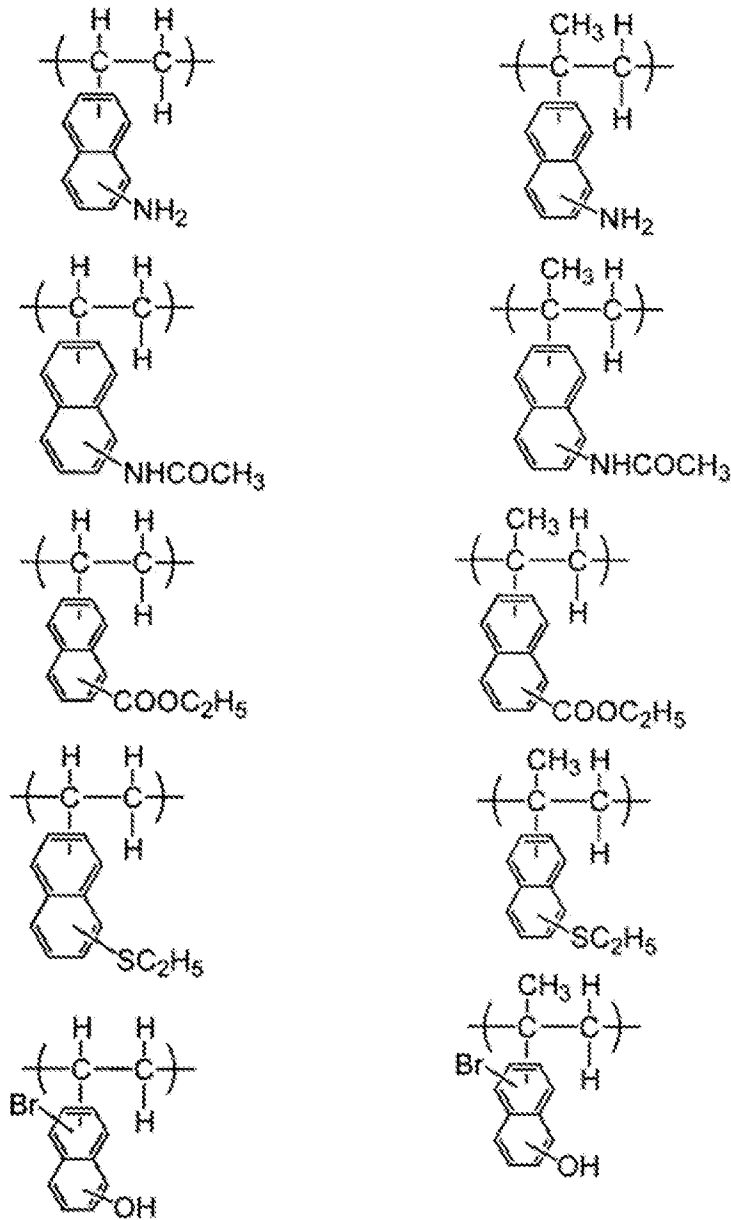
(式(A-1-1)中、R¹は、水素原子又はメチル基を表す。R²は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アルコキシ基、チオール基、シアノ基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、又はチオアルキル基を表す。nは0～7の整数を表す。R²が2つ以上の時、2つ以上のR²は、同じであってもよいし、異なってもよい。)

[0022] 式(A-1)で表される単位構造としては、例えば、以下が挙げられる。

[化9]



[化10]



[0023] 特定のポリマー中の単位構造（A）は、1種類又は2種類以上でよいが、好ましくは1種又は2種である。

[0024] <<単位構造（B）>>

単位構造（B）は、反応性基を有する単位構造である。

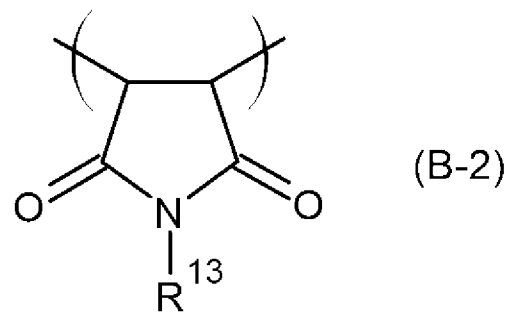
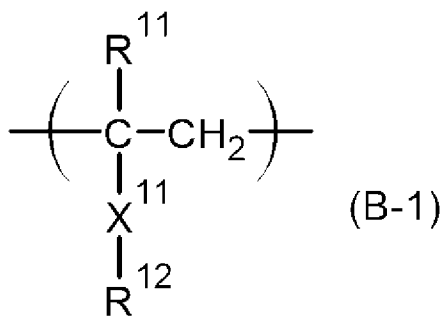
単位構造（B）は、単位構造（A）と異なる構造である。例えば、単位構造（B）は、多環芳香族構造を有しない。

[0025] 単位構造（B）が有する反応性基としては、特に制限されないが、例えば

、ヒドロキシ基、エポキシ基、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などが挙げられる。

[0026] 単位構造 (B) としては、特に制限されないが、本発明の効果を好適に得る観点から、下記式 (B-1) で表される単位構造及び下記式 (B-2) で表される単位構造の少なくともいずれかであることが好ましい。

[化11]



(式 (B-1) 中、 R^{11} は、水素原子又はメチル基を表す。 X^{11} は、エステル基又はアミド基を表す。 R^{12} は、反応性基を有する炭素原子数 1 ～ 12 の 1 価の基を表す。

式 (B-2) 中、 R^{13} は、反応性基を有する炭素原子数 1 ～ 12 の 1 価の基を表す。)

[0027] R^{12} 及び R^{13} における反応性基を有する炭素原子数 1 ～ 12 の 1 価の基としては、例えば、炭素原子数 1 ～ 12 のヒドロキシアルキル基が挙げられる。

炭素原子数 1 ～ 12 のヒドロキシアルキル基としては、例えば、炭素原子数 1 ～ 6 のヒドロキシアルキル基が挙げられる。

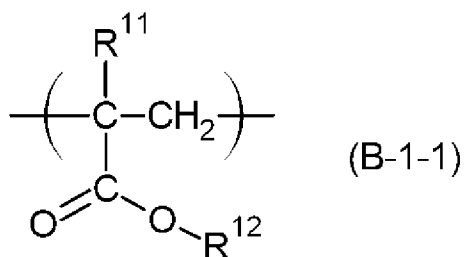
炭素原子数 1 ～ 12 のヒドロキシアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基、ヒドロキシシクロヘキシル基、ジヒドロキ

シシクロヘキシル基、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル基などが挙げられる。

炭素原子数1～12のヒドロキシアルキル基が有するヒドロキシ基の数は、1つであってもよいし、2つ以上であってもよい。

[0028] 式(B-1)で表される単位構造としては、例えば、下記式(B-1-1)で表される単位構造が挙げられる。

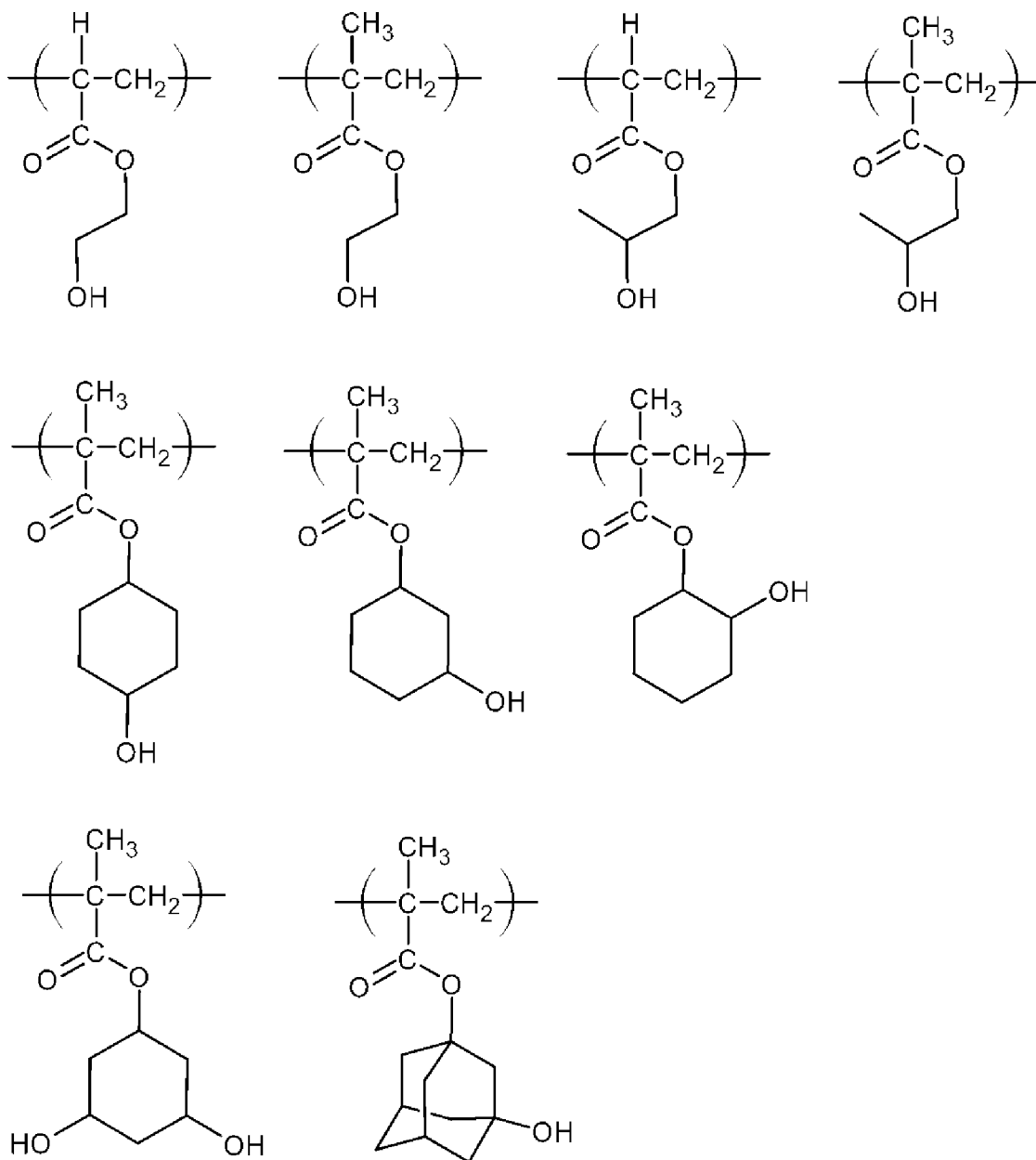
[化12]



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

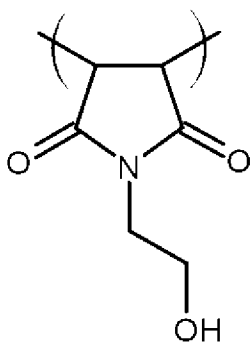
[0029] 式(B-1)で表される単位構造としては、例えば、以下が挙げられる。

[化13]



[0030] 式（B-2）で表される単位構造としては、例えば、以下が挙げられる。

[化14]



[0031] 反応性基としてエポキシ基を含有する単位構造としては、特開2012-62365号公報に記載の一般式(Ⅰ)～(XVⅠⅠ)で表される化合物から誘導される単位構造が挙げられる。

[0032] 特定のポリマー中の単位構造(B)は1種類又は2種類以上でよいが、好ましくは1種類又は2種類である。

[0033] <<単位構造(C)>>

特定のポリマーは、単位構造(A)及び単位構造(B)以外の単位構造を有していてもよい。そのような単位構造としては、本発明の効果を好適に得る観点から、単環芳香族構造を有する単位構造(C-1)及びマレイミド構造に由来する単位構造(C-2)の少なくともいずれかの単位構造(C)が好ましい。

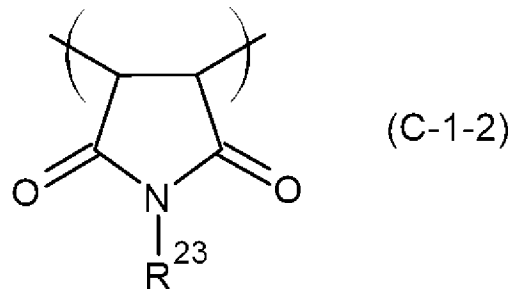
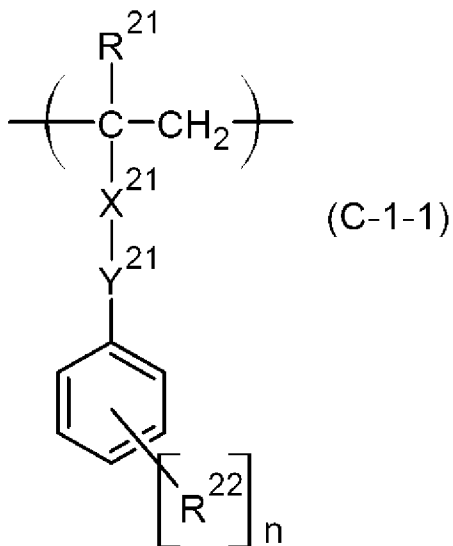
なお、単位構造(C)は、単位構造(A)及び単位構造(B)と異なる単位構造である。

例えば、単位構造(C)は、多環芳香族構造及び単位構造(B)が有する反応性基を有しない。

[0034] 単位構造(C-1)が有する単環の芳香族環としては、芳香族炭化水素環であってもよいし、芳香族複素環であってもよいが、芳香族炭化水素環が好ましい。そのような芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環が挙げられる。

[0035] 単位構造(C)としては、特に制限されないが、本発明の効果を好適に得る観点から、下記式(C-1-1)で表される単位構造(C-1)及び下記式(C-1-2)で表される単位構造(C-2)の少なくともいずれかであることが好ましい。

[化15]

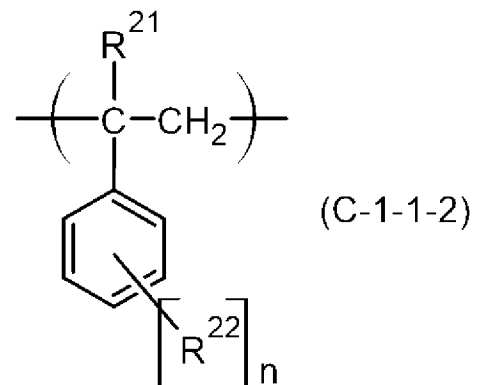
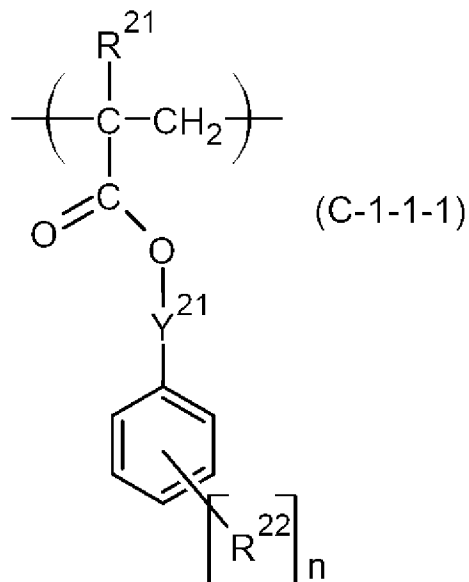


(式 (C-1-1) 中、 R^{21} は、水素原子又はメチル基を表す。 X^{21} は、単結合、エステル基又はアミド基を表す。 Y^{21} は、単結合、又は炭素原子数 1～6 のアルキレン基を表す。 R^{22} は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～6 のアルキル基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～6 のアルコキシ基を表す。 n は、0～5 の整数を表す。 R^{22} が 2 つ以上のとき、2 つ以上の R^{22} は同じであってもよいし異なってもよい。

式 (C-1-2) 中、 R^{23} は、水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～10 のアルキル基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6～10 のアリール基を表す。)

[0036] 式 (C-1-1) で表される単位構造としては、例えば、下記式 (C-1-1-1) で表される単位構造、下記式 (C-1-1-2) で表される単位構造が挙げられる。

[化16]

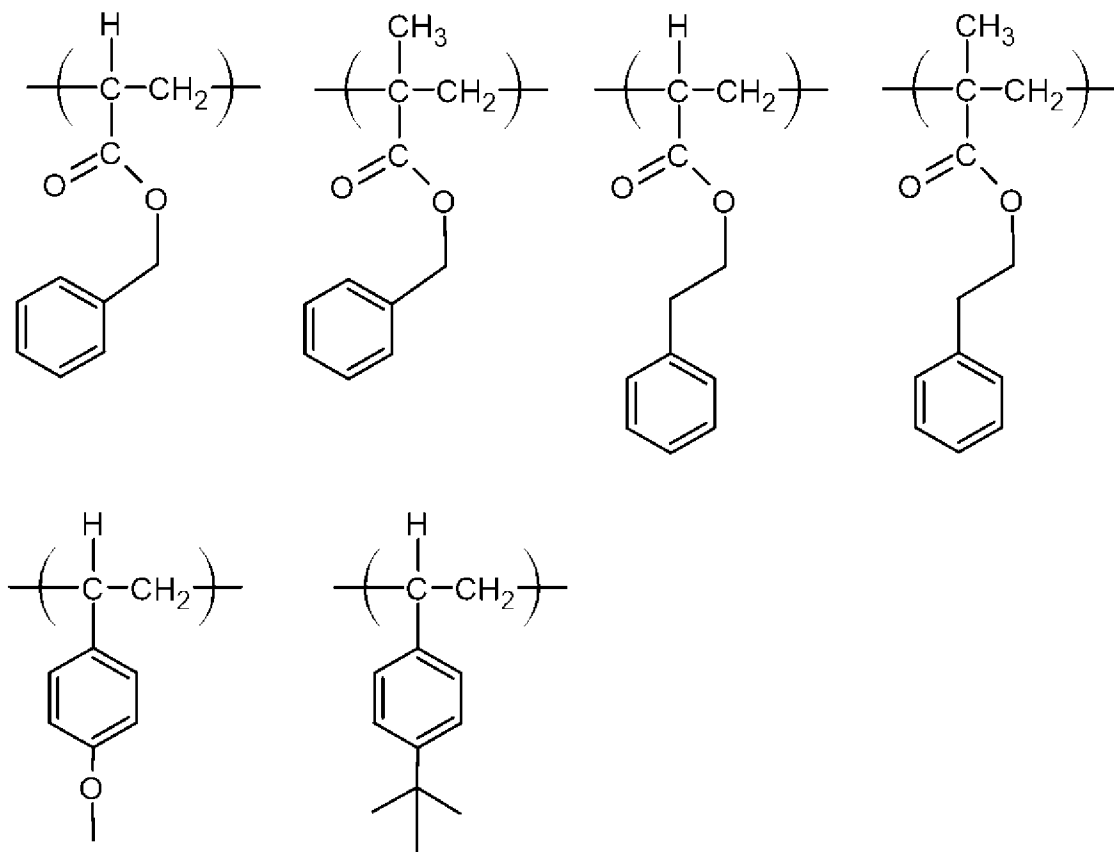


(式(C-1-1-1)及び式(C-1-1-2)中、 R^{21} は、水素原子又はメチル基を表す。 Y^{21} は、単結合、又は炭素原子数1～6のアルキレン基を表す。 R^{22} は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～6のアルキル基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1～6のアルコキシ基を表す。 n は、0～5の整数を表す。 R^{22} が2つ以上のとき、2つ以上の R^{22} は同じであってもよいし異なってもよい。)

[0037] 式(C-1-1-2)中、 n は、1～5の整数であることが好ましい。

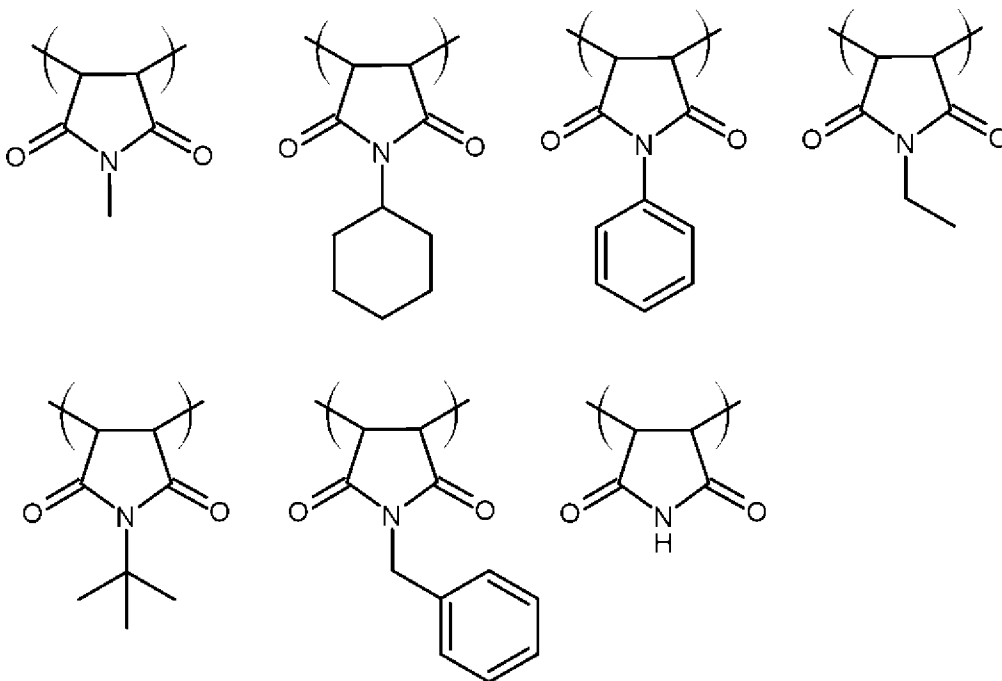
[0038] 式(C-1-1)で表される単位構造としては、例えば、以下が挙げられる。

[化17]



[0039] 式 (C-1-2) で表される単位構造としては、例えば、以下が挙げられる。

[化18]



[0040] 特定のポリマー中の単位構造（C）は、1種類又は2種類以上でよいが、好ましくは1種類又は2種類である。

[0041] 特定のポリマーの全単位構造に対する単位構造（A）のモル割合は、特に制限されないが、本発明の効果を好適に得る観点から、40モル%以上が好ましく、45モル%以上がより好ましく、50モル%以上が特に好ましい。

特定のポリマーの全単位構造に対する単位構造（A）のモル割合は、95モル%以下が好ましく、90モル%以下がより好ましく、80モル%以下が特に好ましい。

[0042] 特定のポリマーが単位構造（B）を有する場合、特定のポリマーの全単位構造に対する単位構造（B）のモル割合は、特に制限されないが、本発明の効果を好適に得る観点から、5モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましく、15モル%以上が特に好ましい。

特定のポリマーの全単位構造に対する単位構造（B）のモル割合は、40モル%以下が好ましく、35モル%以下がより好ましく、30モル%以下が特に好ましい。

[0043] 特定のポリマーが単位構造（C）を有する場合、特定のポリマーの全単位構造に対する単位構造（C）のモル割合は、特に制限されないが、本発明の効果を好適に得る観点から、5モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましく、15モル%以上が特に好ましい。

特定のポリマーの全単位構造に対する単位構造（C）のモル割合は、40モル%以下が好ましく、35モル%以下がより好ましく、30モル%以下が特に好ましい。

[0044] 特定のポリマーにおける単位構造（A）と単位構造（B）とのモル比率（単位構造（A）／単位構造（B））としては、特に制限されないが、1～9が好ましく、1.5～5がより好ましい。

[0045] 特定のポリマーにおける単位構造の分布は特に制限されない。特定のポリマーは、ブロック共重合体であってもよいし、ランダム共重合体であってもよい。

[0046] 特定のポリマーの分子量としては、特に制限されないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと略称することがある）による重量平均分子量が、1,500～100,000であることが好ましく、2,000～50,000であることがより好ましい。

[0047] <<特定のポリマーの製造方法>>

特定のポリマーの製造方法としては、特に制限されないが、例えば、単位構造（A）を与えるモノマーが有する炭素間二重結合と、単位構造（B）を与えるモノマーが有する炭素間二重結合と、任意の単位構造（C）を与えるモノマーが有する炭素間二重結合とを反応させることにより、本実施形態の特定のポリマーを得ることができる。

[0048] 特定のポリマーの重合方法としては、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などの公知の重合方法を用いることができる。溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合など種々の公知技術を用いることができる。

[0049] 重合時に使用される重合開始剤としては、特に制限されないが、例えば2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビス（4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、1,1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、1-〔（1-シアノ-1-メチルエチル）アゾ〕ホルムアミド、2,2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕二塩酸塩、2,2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕、及び2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩等が用いられる。

[0050] 重合時に用いられる溶媒としては、特に制限されないが、例えば、ジオキサン、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、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、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、乳酸ブチル等を用いることができる。これらは単独でも、混合して使用しても良い。

[0051] 反応温度としては、特に制限されないが、例えば、20℃～150℃が挙げられる。

反応時間としては、特に制限されないが、例えば、1時間～72時間が挙げられる。

[0052] 得られたポリマーを含む溶液は、レジスト下層膜形成用組成物の調製にそのまま用いることもできる。また、ポリマーをメタノール、エタノール、イソプロパノール、水等の貧溶剤、もしくはそれらの混合溶媒に沈殿単離させて回収して用いることもできる。

[0053] レジスト下層膜形成用組成物における特定のポリマーの含有量としては、特に制限されないが、溶解性の観点から、レジスト下層膜形成用組成物全体に対して、0.1質量%～50質量%が好ましく、0.1質量%～10質量%がより好ましい。

また、レジスト下層膜形成用組成物における特定のポリマーの含有量としては、膜構成成分に対して50質量%～95質量%が好ましく、55質量%～90質量%がより好ましく、60質量%～85質量%が特に好ましい。

膜構成成分とは、組成物に含まれる溶剤以外の成分を意味する。

[0054] <架橋剤>

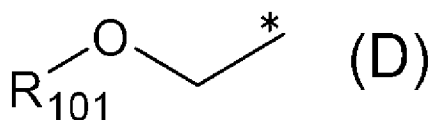
レジスト下層膜形成用組成物は、架橋剤を含有する。

架橋剤は、単位構造（B）が有する反応性基と反応可能な官能基を有することが好ましい。

架橋剤における当該官能基の数は、特に制限されず、1つであってもよいし、2つ以上であってもよい。

[0055] 単位構造（B）が有する反応性基と反応可能な官能基としては、特に制限されず、例えば、ヒドロキシ基、エポキシ基、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、下記式（D）で表される構造などが挙げられる。

[化19]



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

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

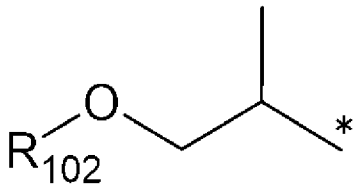
[0056] 単位構造（B）が有する反応性基がヒドロキシ基、チオール基の場合、例えば、単位構造（B）が有する反応性基と反応可能な官能基としては、例えば、式（D）で表される構造が挙げられる。

[0057] 単位構造（B）が有する反応性基がエポキシ基の場合、例えば、単位構造（B）が有する反応性基と反応可能な官能基としては、例えば、カルボキシ基、アミノ基、チオール基などが挙げられる。

[0058] 架橋剤としては、例えば、上記式（D）で表される構造を2つ以上有する化合物が挙げられる。

[0059] R_{101} としては、水素原子、メチル基、エチル基又は下記構造で表される基が好ましい。

[化20]



(構造中、 R_{102} は、水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。＊は、結合手を表す。)

[0060] 架橋剤としては、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物、フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物が好ましい。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0061] メラミン化合物としては、単位構造(B)が有する反応性基(例えば、ヒドロキシ基)と反応することができる基を有するメラミン化合物であれば、特に限定されない。

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

[0062] グアナミン化合物としては、単位構造(B)が有する反応性基(例えば、ヒドロキシ基)と反応することができる基を有するグアナミン化合物であれば、特に限定されない。

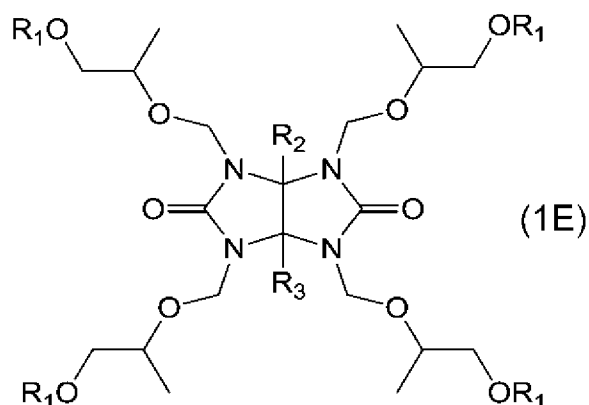
グアナミン化合物としては、例えば、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1乃至4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1乃至4個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。

[0063] グリコールウリル化合物としては、単位構造（B）が有する反応性基（例えば、ヒドロキシ基）と反応することができる基を有するグリコールウリル化合物であれば、特に限定されない。

グリコールウリル化合物としては、例えば、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1乃至4個がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1乃至4個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。

[0064] また、グリコールウリル化合物としては、例えば、下記式（1E）で表されるグリコールウリル誘導体であってもよい。

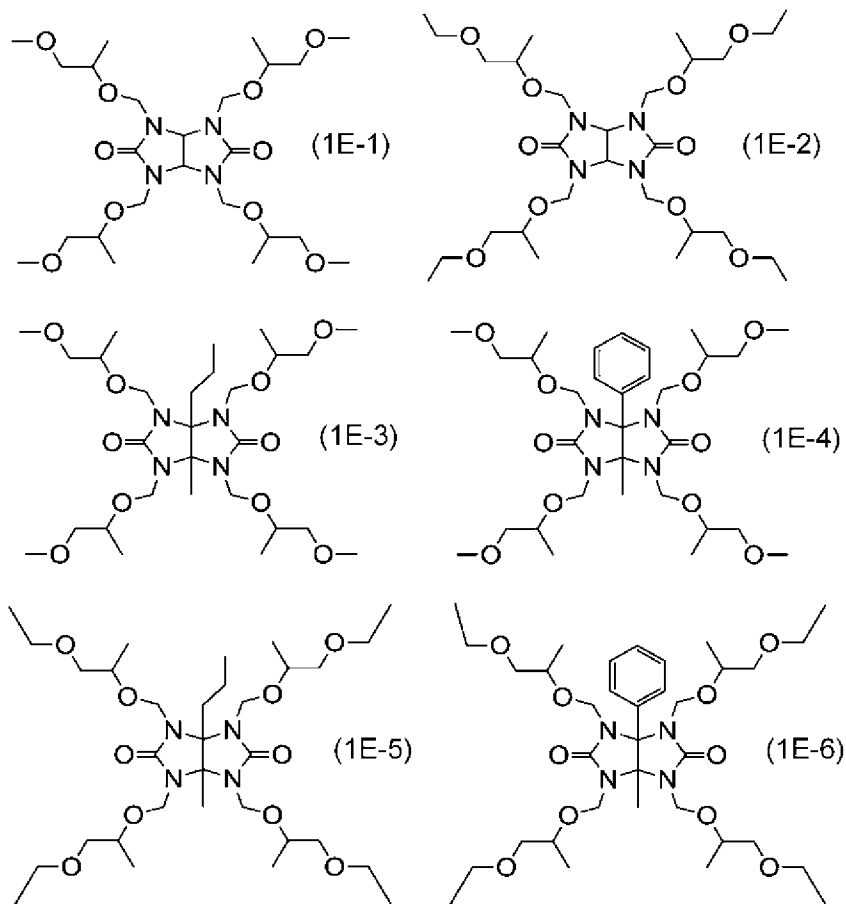
[化21]



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

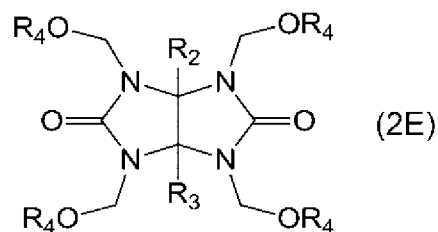
[0065] 前記式（1E）で表されるグリコールウリル誘導体として、例えば、下記式（1E-1）～式（1E-6）で表される化合物が挙げられる。

[化22]



[0066] 式(1E)で表されるグリコールウリル誘導体は、例えば、下記式(2E)で表されるグリコールウリル誘導体と、下記式(3d)で表される少なくとも1種の化合物とを反応させることで得られる。

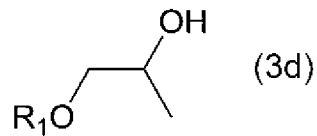
[0067] [化23]



(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。)

[0068]

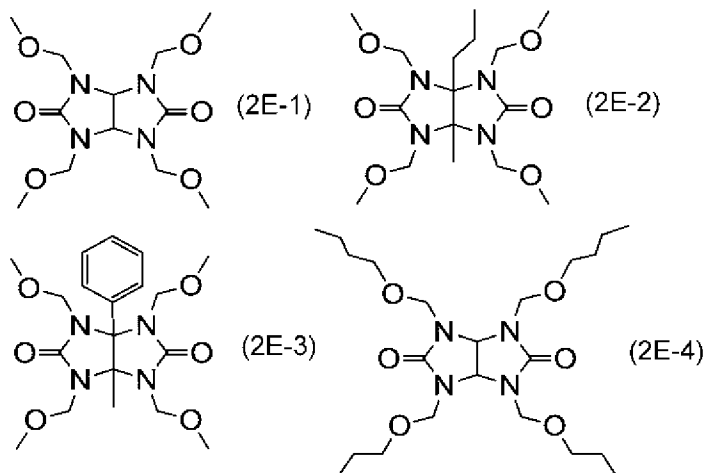
[化24]



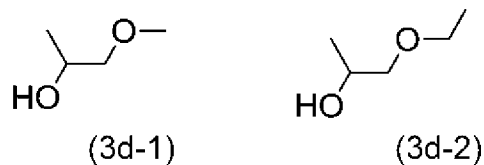
(式(3d)中、 R_1 はメチル基又はエチル基を表す。)

[0069] 前記式(2E)で表されるグリコールウリル誘導体として、例えば、下記式(2E-1)～式(2E-4)で表される化合物が挙げられる。さらに前記式(3d)で表される化合物として、例えば下記式(3d-1)及び式(3d-2)で表される化合物が挙げられる。

[化25]



[化26]



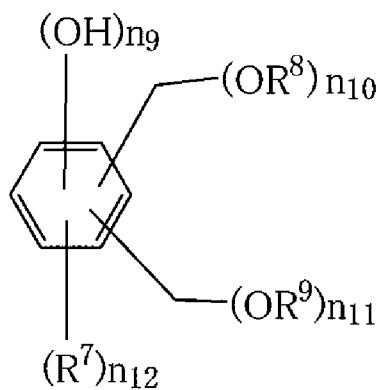
[0070] ウレア化合物としては、単位構造(B)が有する反応性基(例えば、ヒドロキシ基)と反応することができる基を有するウレア化合物であれば、特に限定されない。

ウレア化合物としては、例えば、テトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1乃至4個のメチロール基がメ

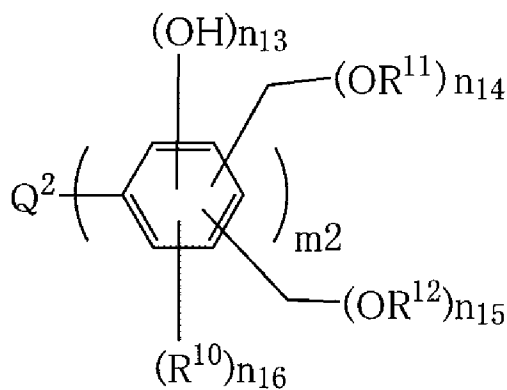
トキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。

[0071] フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物としては、例えば、下記式（111）又は式（112）で表される化合物が挙げられる。

[化27]



(111)



(112)

（式（111）及び式（112）中、 Q^2 は単結合又は m_2 価の有機基を示す。

R^8 、 R^9 、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ水素原子又はメチル基を示す。

R^7 及び R^{10} はそれぞれ炭素原子数1乃至10のアルキル基、又は炭素原子数6乃至40のアリール基を示す。

n_9 は $1 \leq n_9 \leq 3$ の整数、 n_{10} は $2 \leq n_{10} \leq 5$ の整数、 n_{11} は $0 \leq n_{11} \leq 3$ の整数、 n_{12} は $0 \leq n_{12} \leq 3$ の整数、 $3 \leq (n_9 + n_{10} + n_{11} + n_{12}) \leq 6$ の整数を示す。

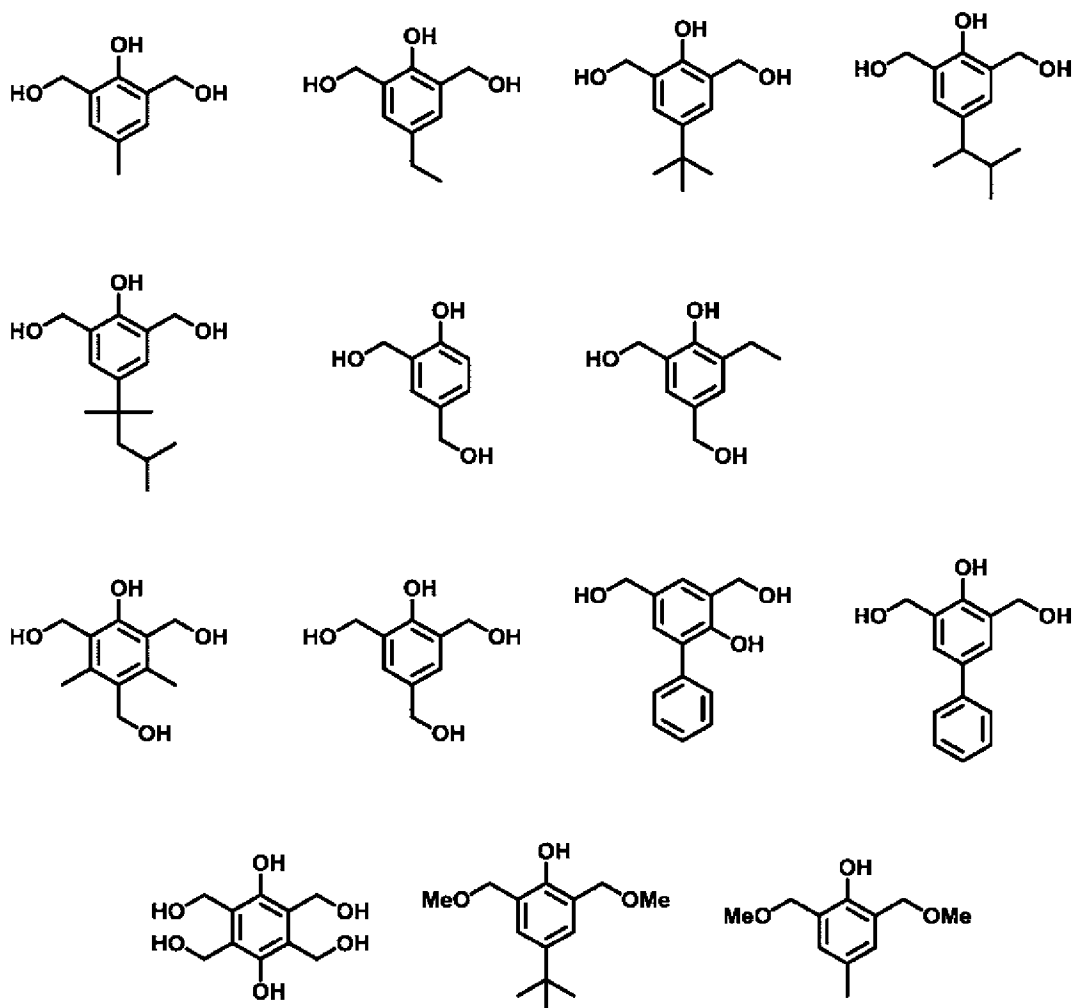
n_{13} は $1 \leq n_{13} \leq 3$ の整数、 n_{14} は $1 \leq n_{14} \leq 4$ の整数、 n_{15} は $0 \leq n_{15} \leq 3$ の整数、 n_{16} は $0 \leq n_{16} \leq 3$ の整数、 $2 \leq (n_{13} + n_{14} + n_{15} + n_{16}) \leq 5$ の整数を示す。

m_2 は2乃至10の整数を示す。）

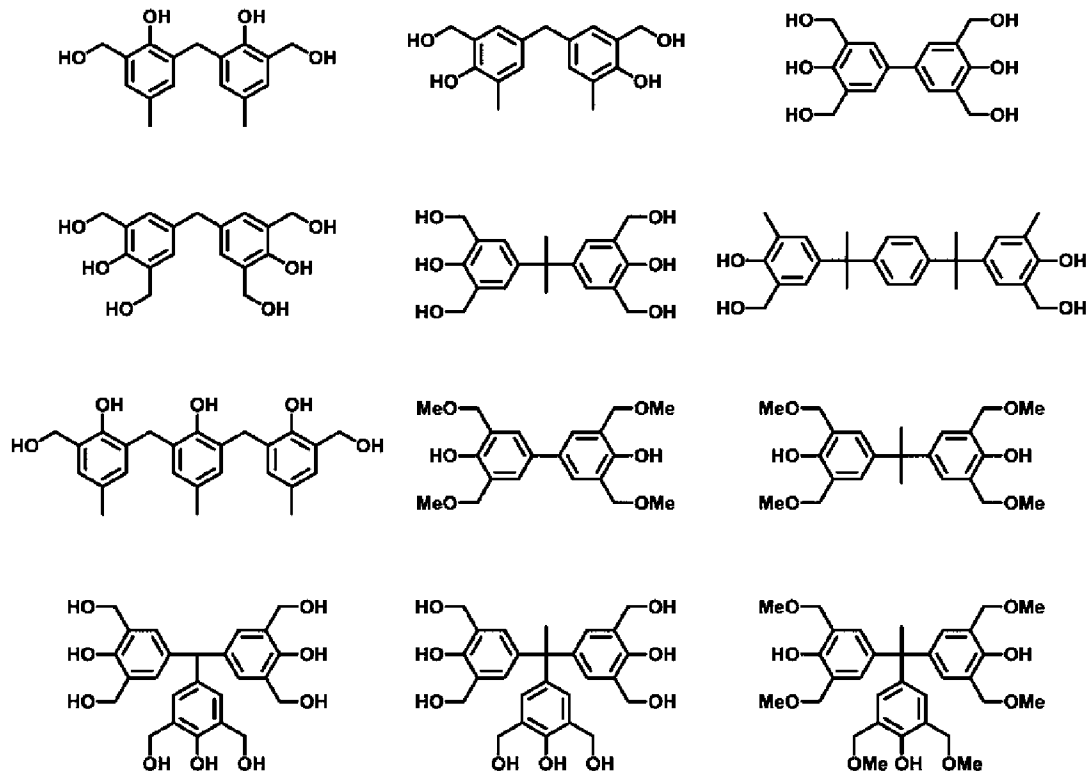
Q^2 における m_2 価の有機基としては、例えば、炭素原子数1～4の m_2 価の有機基が挙げられる。

[0072] 式(111)又は式(112)で表される化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[化28]



[化29]



上記化合物は旭有機材工業（株）、本州化学工業（株）の製品として入手することができる。製品としては、例えば、旭有機材工業（株）の商品名 T MOM-BP が挙げられる。

[0073] これらの中でも、グリコールウリル化合物が好ましく、具体的にはテトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の 1 乃至 4 個がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の 1 乃至 4 個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物が好ましく、テトラメトキシメチルグリコールウリルが好ましい。

[0074] 架橋剤の分子量としては、特に制限されないが、500 以下が好ましい。

[0075] レジスト下層膜形成用組成物における架橋剤の含有量としては、特に制限されないが、特定のポリマーの 5 質量%～60 質量%が好ましく、10 質量%～55 質量%がより好ましく、20 質量%～50 質量%が特に好ましい。

[0076] <硬化触媒>

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

[0077] 熱酸発生剤としては、例えば、*p*-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ピリジニウム-*p*-トルエンスルホネート（ピリジニウム-*p*-トルエンスルホン酸）、ピリジニウムフェノールスルホン酸、ピリジニウム-*p*-ヒドロキシベンゼンスルホン酸（*p*-フェノールスルホン酸ピリジニウム塩）、ピリジニウム-トリフルオロメタンスルホン酸、サリチル酸、カンファースルホン酸、5-スルホサリチル酸、4-クロロベンゼンスルホン酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、クエン酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、*N*-メチルモルホリン-*p*-トルエンスルホン酸、*N*-メチルモルホリン-*p*-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、*N*-メチルモルホリン-5-スルホサリチル酸等のスルホン酸化合物及びカルボン酸化合物が挙げられる。

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

[0079] オニウム塩化合物としては、例えば、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロノルマルオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス（4-*tert*-ブチルフェニル）ヨードニウムカンファースルホネート及びビス（4-*tert*-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等のヨードニウム塩化合物、及びトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート及びトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等のスルホニウム塩化合物等が挙げ

られる。

[0080] スルホンイミド化合物としては、例えばN－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N－（ノナフルオロノルマルブタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N－（カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド及びN－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ナフタルイミド等が挙げられる。

[0081] ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p－トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2，4－ジメチルベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、及びメチルスルホニル－p－トルエンスルホニルジアゾメタン等が挙げられる。

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

[0083] 硬化触媒が使用される場合、当該硬化触媒の含有割合は、架橋剤に対し、例えば0.1質量％～50質量％であり、好ましくは、1質量％～30質量％である。

[0084] ＜その他の成分＞

レジスト下層膜形成用組成物には、ピンホールやストリーション等の発生がなく、表面むらに対する塗布性をさらに向上させるために、さらに界面活性剤を添加することができる。

[0085] 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アルエーテル類、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ステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製、商品名）、メガファックF171、F173、R-30（DIC（株）製、商品名）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製、商品名）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（AGC（株）製、商品名）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。

これらの界面活性剤の配合量は、特に制限されないが、レジスト下層膜形成用組成物に対して通常2.0質量%以下、好ましくは1.0質量%以下である。

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上の組合せで添加することもできる。

[0086] <溶剤>

レジスト下層膜形成用組成物は、溶剤を含有していてもよい。

溶剤としては、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。

[0087] これらの溶剤の中でプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、及びシクロヘキサノンが好ましい。特にプロピレングリコールモノメチルエーテル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましい。

[0088] レジスト下層膜形成用組成物における溶剤の含有量としては、特に制限されないが、80質量%～99.99質量%が好ましく、90質量%～99.95質量%がより好ましく、95質量%～99.9質量%が特に好ましい。

[0089] <窒素原子含有基板>

以上説明した本発明のレジスト下層膜形成用組成物によりレジスト膜の下層膜を形成する基板は、窒素原子含有基板である。

窒素原子含有基板は、例えば、金属原子若しくは半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物からなる基板、又は金属原子若しくは半金属原子と窒素原子との結合を有する化合物からなる窒素原子含有膜を有する基板が挙げられる。基板及び基板の膜の両方に窒素原子が含まれていてもよい。

金属原子は、特に限定されず、例えば、チタン、ガリウム、タングステン、ハフニウム、ジルコニウム、アルミ、銅等が挙げられる。半金属原子は、特に限定されず、例えば、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモ

ン、テルル等が挙げられる。

[0090] 例えば、基板としては、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。このうち、窒素原子との結合を有する化合物からなる基板としては、窒化ガリウム、窒化インジウム、窒化アルミニウム等が挙げられる。

また、基板に膜が形成されている場合、膜として、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（スピコーティング法：SOG）により形成された、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。このうち、窒素原子との結合を有する化合物からなる窒素原子含有膜として、例えば、窒化珪素膜、窒化チタン膜、窒化酸化チタン膜、窒化ガリウム膜等が挙げられる。

[0091] 窒素原子含有膜の膜厚の上限としては、例えば200nm、150nm、100nmである。下限としては5nm、10nmである。

[0092] 従来、上記した窒素原子含有基板の上にレジスト膜を形成し、光照射又は電子線照射してレジストパターンを得た際、パターンの精度が低下することがあった。これは、窒素原子含有基板に由来するアミン成分が、何らかの工程で基板側からレジスト側に拡散することが要因と考えられている。これに対し、本発明のレジスト下層膜形成用組成物により下層膜を形成した場合、上記したフォトリソパターンの精度の低下を抑制することが可能になる。

[0093] （下層膜）

本発明の下層膜（レジスト下層膜ともいう）は、前述したレジスト下層膜形成用組成物の硬化物である。

レジスト下層膜は、例えば、前述したレジスト下層膜形成用組成物を窒素原子含有基板の上に塗布し、焼成することにより製造することができる。

[0094] 具体的には、窒素原子含有基板上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により本発明のレジスト下層膜形成用組成物を塗布する。その後、ホットプレート等の加熱手段を用いてベークすることにより下層膜を形成する。ベーク条件としては、ベーク温度 $100^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 、ベーク時間 $0.3\text{分}\sim 60\text{分}$ の中から適宜、選択される。好ましくは、ベーク温度 $120^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 、ベーク時間 $0.5\text{分}\sim 30\text{分}$ 、より好ましくは、ベーク温度 $150^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、ベーク時間 $0.8\text{分}\sim 10\text{分}$ 間である。

[0095] 下層膜の膜厚としては、例えば $0.001\mu\text{m}(1\text{nm})\sim 10\mu\text{m}$ 、 $0.002\mu\text{m}(2\text{nm})\sim 1\mu\text{m}$ 、 $0.005\mu\text{m}(5\text{nm})\sim 0.5\mu\text{m}(500\text{nm})$ 、 $0.001\mu\text{m}(1\text{nm})\sim 0.05\mu\text{m}(50\text{nm})$ 、 $0.002\mu\text{m}(2\text{nm})\sim 0.05\mu\text{m}(50\text{nm})$ 、 $0.003\mu\text{m}(3\text{nm})\sim 0.05\mu\text{m}(50\text{nm})$ 、 $0.004\mu\text{m}(4\text{nm})\sim 0.05\mu\text{m}(50\text{nm})$ 、 $0.005\mu\text{m}(5\text{nm})\sim 0.05\mu\text{m}(50\text{nm})$ 、 $0.003\mu\text{m}(3\text{nm})\sim 0.03\mu\text{m}(30\text{nm})$ 、 $0.003\mu\text{m}(3\text{nm})\sim 0.02\mu\text{m}(20\text{nm})$ 、 $0.005\mu\text{m}(5\text{nm})\sim 0.02\mu\text{m}(20\text{nm})$ 、 $0.005\mu\text{m}(5\text{nm})\sim 0.02\mu\text{m}(20\text{nm})$ 、 $0.003\mu\text{m}(3\text{nm})\sim 0.01\mu\text{m}(10\text{nm})$ 、 $0.005\mu\text{m}(5\text{nm})\sim 0.01\mu\text{m}(10\text{nm})$ 、 $0.003\mu\text{m}(3\text{nm})\sim 0.006\mu\text{m}(6\text{nm})$ 、 $0.003\mu\text{m}(3\text{nm})\sim 0.01\mu\text{m}(10\text{nm})$ 、又は $0.005\mu\text{m}(5\text{nm})$ である。

[0096] 本明細書における下層膜の膜厚の測定方法は、以下のとおりである。

- ・測定装置名：エリプソ式膜厚測定装置RE-3100（（株）SCREEN）

- ・SWE（単波長エリプソメータ）モード

- ・8点の算術平均（例えば、ウエハX方向に 1cm 間隔で8点測定）

[0097]（半導体素子の製造方法）

本発明の半導体素子の製造方法は、少なくとも以下の工程を含む。

- ・窒素原子含有基板の上に、本発明のレジスト下層膜形成用組成物を用い

て、下層膜を形成する工程、

- ・下層膜の上に、フォトリソ膜及び電子線リソ膜のいずれかのレジスト膜を形成する工程、

- ・レジスト膜に光照射又は電子線照射を行い、次いで、レジスト膜を現像し、レジストパターンを得る工程、及び

- ・レジストパターンをマスクに用いて、下層膜をエッチングし、パターン化された下層膜を形成する工程

[0098] 通常、下層膜の上にレジスト膜が形成される。

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

[0099] 下層膜の上に公知の方法（例えば、レジスト組成物の塗布、及び焼成）で形成されるレジスト膜としては照射に使用される光又は電子線（EB）にตอบสนองするものであれば特に限定はない。ネガ型フォトリソ膜及びポジ型フォトリソ膜のいずれも使用できる。

なお、本明細書においてはEBにตอบสนองするレジストもフォトリソ膜と称する。

フォトリソ膜としては、ノボラック樹脂と1,2-ナフトキノンジアルスルホン酸エステルとからなるポジ型フォトリソ膜、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと光酸発生剤からなる化学増幅型フォトリソ膜、酸により分解してフォトリソ膜のアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤とからなる化学増幅型フォトリソ膜、及び酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してフォトリソ膜のアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物と光酸発生剤からなる化学増幅型フォトリソ膜、メタル元素を含有するレジストなどがある。例えば、JSR（株）製商品名V146G、シプレー社製商品名APEX-E、住友

化学（株）製商品名PAR710、及び信越化学工業（株）製商品名AR2772、SEPR430等が挙げられる。また、例えば、Proc. SPIE, Vol. 3999, 330-334 (2000)、Proc. SPIE, Vol. 3999, 357-364 (2000)、やProc. SPIE, Vol. 3999, 365-374 (2000)に記載されているような、含フッ素原子ポリマー系フォトレジストを挙げることができる。

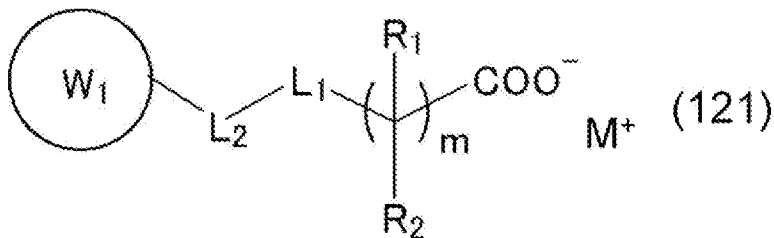
[0100] また、WO2019/188595、WO2019/187881、WO2019/187803、WO2019/167737、WO2019/167725、WO2019/187445、WO2019/167419、WO2019/123842、WO2019/054282、WO2019/058945、WO2019/058890、WO2019/039290、WO2019/044259、WO2019/044231、WO2019/026549、WO2018/193954、WO2019/172054、WO2019/021975、WO2018/230334、WO2018/194123、特開2018-180525、WO2018/190088、特開2018-070596、特開2018-028090、特開2016-153409、特開2016-130240、特開2016-108325、特開2016-047920、特開2016-035570、特開2016-035567、特開2016-035565、特開2019-101417、特開2019-117373、特開2019-052294、特開2019-008280、特開2019-008279、特開2019-003176、特開2019-003175、特開2018-197853、特開2019-191298、特開2019-061217、特開2018-045152、特開2018-022039、特開2016-090441、特開2015-10878、特開2012-168279、特開2012-022261、特開2012-022258、特開2011-043749、特開2010-181857、特開2010-128369、WO2018/031896、特開2019-113855、WO2

017/156388、WO2017/066319、特開2018-41099、WO2016/065120、WO2015/026482、特開2016-29498、特開2011-253185等に記載のレジスト組成物、感放射性樹脂組成物、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、これらに制限されない。

[0101] レジスト組成物としては、例えば、以下の組成物が挙げられる。

[0102] 酸の作用により脱離する保護基で極性基が保護された酸分解性基を有する繰り返し単位を有する樹脂A、及び、下記一般式(121)で表される化合物を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0103] [化30]



一般式(121)中、 m は、1～6の整数を表す。

R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、フッ素原子又はパーフルオロアルキル基を表す。

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

L_2 は、置換基を有していてもよいアルキレン基又は単結合を表す。

W_1 は、置換基を有していてもよい環状有機基を表す。

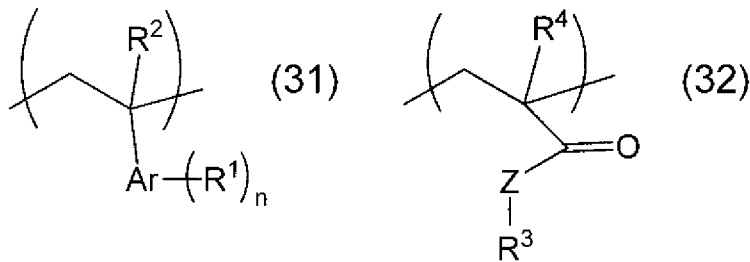
M^+ は、カチオンを表す。

[0104] 金属-酸素共有結合を有する化合物と、溶媒とを含有し、上記化合物を構成する金属元素が、周期表第3族～第15族の第3周期～第7周期に属する、極端紫外線又は電子線リソグラフィー用金属含有膜形成組成物。

[0105] 下記式(31)で表される第1構造単位及び下記式(32)で表され酸分解性基を含む第2構造単位を有する重合体と、酸発生剤とを含有する、感放

射線性樹脂組成物。

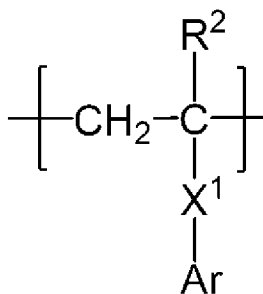
[0106] [化31]



(式(31)中、Arは、炭素原子数6～20のアレーンから(n+1)個の水素原子を除いた基である。R¹は、ヒドロキシ基、スルファニル基又は炭素原子数1～20の1価の有機基である。nは、0～11の整数である。nが2以上の場合、複数のR¹は同一又は異なる。R²は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。式(32)中、R³は、上記酸解離性基を含む炭素原子数1～20の1価の基である。Zは、単結合、酸素原子又は硫黄原子である。R⁴は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。)

[0107] 環状炭酸エステル構造を有する構造単位、下記式で表される構造単位及び酸不安定基を有する構造単位を含む樹脂(A1)と、酸発生剤とを含有するレジスト組成物。

[0108] [化32]



[式中、

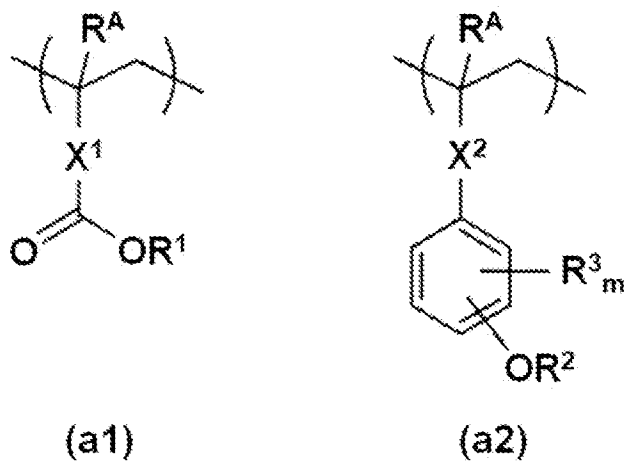
R²は、ハロゲン原子を有してもよい炭素原子数1～6のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表し、X¹は、単結合、-CO-O-*又は-CO-NR⁴-*を表し、*は-Arとの結合手を表し、R⁴は、水素原子又は炭素

原子数 1 ～ 4 のアルキル基を表し、 R^A は、ヒドロキシ基及びカルボキシル基からなる群から選ばれる 1 以上の基を有していてもよい炭素原子数 6 ～ 20 の芳香族炭化水素基を表す。]

[0109] レジスト膜としては、例えば、以下が挙げられる。

[0110] 下記式 (a 1) で表される繰り返し単位及び／又は下記式 (a 2) で表される繰り返し単位と、露光によりポリマー主鎖に結合した酸を発生する繰り返し単位とを含むベース樹脂を含むレジスト膜。

[0111] [化33]



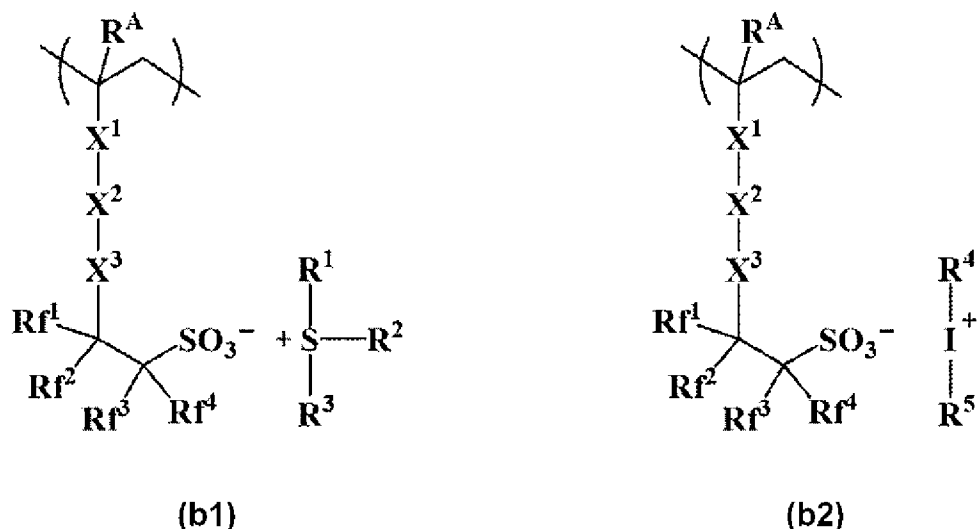
(式 (a 1) 及び式 (a 2) 中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数 4 ～ 6 の 3 級アルキル基である。 R^3 は、それぞれ独立に、フッ素原子又はメチル基である。 m は、0 ～ 4 の整数である。 X^1 は、単結合、フェニレン基若しくはナフチレン基、又はエステル結合、ラクトン環、フェニレン基及びナフチレン基から選ばれる少なくとも 1 種を含む炭素原子数 1 ～ 12 の連結基である。 X^2 は、単結合、エステル結合又はアミド結合である。)

[0112] レジスト材料としては、例えば、以下が挙げられる。

[0113] 下記式 (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。

[0114]

[化34]

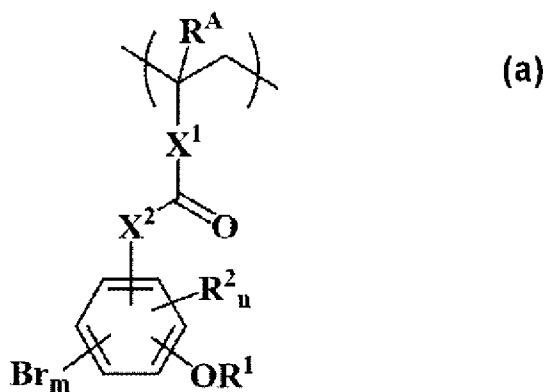


(式 (b 1) 及び式 (b 2) 中、 R^A は、水素原子又はメチル基である。 X^1 は、単結合又はエステル基である。 X^2 は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素原子数 1 ～ 12 のアルキレン基又は炭素原子数 6 ～ 10 のアリーレン基であり、該アルキレン基を構成するメチレン基の一部が、エーテル基、エステル基又はラクトン環含有基で置換されていてもよく、また、 X^2 に含まれる少なくとも 1 つの水素原子が臭素原子で置換されている。 X^3 は、単結合、エーテル基、エステル基、又は炭素原子数 1 ～ 12 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基であり、該アルキレン基を構成す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

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

[0115] 下記式（a）で表される繰り返し単位を含むポリマーを含むベース樹脂を含むレジスト材料。

[0116] [化35]



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

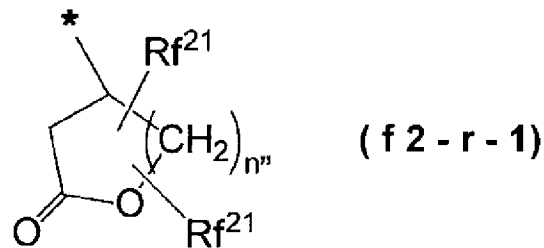
[0117] 露光により酸を発生し、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化するレジスト組成物であって、

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

前記フッ素添加剤成分（F）は、塩基解離性基を含む構成単位（f1）と、下記一般式（f2-r-1）で表される基を含む構成単位（f2）と、

を有するフッ素樹脂成分（F 1）を含有する、レジスト組成物。

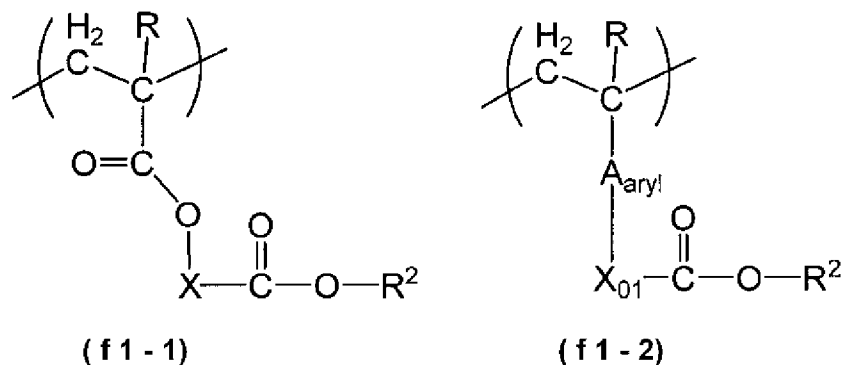
[0118] [化36]



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

[0119] 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。

[0120] [化37]



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

[0121] コーティング、コーティング溶液、及びコーティング組成物としては、例えば、以下が挙げられる。

[0122] 金属炭素結合および／または金属カルボキシラート結合により有機配位子を有する金属オキソ／ヒドロキソネットワークを含むコーティング。

[0123] 無機オキソ／ヒドロキソベースの組成物。

[0124] コーティング溶液であって、有機溶媒；第一の有機金属組成物であって、式 $R_z S_n O_{(2 - (z/2) - (x/2))} (OH)_x$ （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 MX'_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。

[0125] 有機溶媒と、式 $RS_n O_{(3/2 - x/2)} (OH)_x$ （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 $0.0025 M \sim 約 1.5 M$ 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。

[0126] 水と、金属亜酸化物陽イオンと、多原子無機陰イオンと、過酸化物基を含んで成る感放射線リガンドとの混合物を含んで成る無機パターン形成前駆体水溶液。

[0127] 光又は電子線の照射は、例えば、所定のパターンを形成するためのマスク（レチクル）を通して行われる。例えば、 i 線、 KrF エキシマレーザー、 ArF エキシマレーザー、 EUV （極端紫外線）または EB （電子線）が使用される。本発明のレジスト下層膜形成用組成物は、 EB （電子線）又は EUV （極端紫外線： $13.5 nm$ ）照射用に適用されることが好ましく、 E

UV（極端紫外線）露光用に適用されることがより好ましい。

電子線の照射エネルギー及び光の露光量としては、特に制限されない。

[0128] 光又は電子線の照射後であって現像の前に、ベーク（PEB：Post Exposure Bake）を行ってもよい。

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

ベーク時間としては、特に制限されないが、1秒間～10分間が好ましく、10秒間～5分間がより好ましく、30秒間～3分間が特に好ましい。

[0129] 現像には、例えば、アルカリ現像液が用いられる。

現像温度としては、例えば、5℃～50℃が挙げられる。

現像時間としては、例えば、10秒間～300秒間が挙げられる。

アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。さらに、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの中で好ましい現像液は第四級アンモニウム塩の水溶液、さらに好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液及びコリンの水溶液である。さらに、これらの現像液に界面活性剤などを加えることもできる。アルカリ現像液に代えて、酢酸ブチル等の有機溶媒で現像を行い、フォトレジストのアルカリ溶解速度が向上していない部分を現像する方法を用いることもできる。

[0130] 次に、形成したレジストパターンをマスクとして、下層膜をエッチング

する。エッチングは、ドライエッチングであってもよし、ウェットエッチングであってもよいが、ドライエッチングであることが好ましい。

用いた窒素含有基板の表面に膜が形成されている場合、その膜の表面を露出させ、用いた基板の表面に膜が形成されていない場合、その基板の表面を露出させる。その後基板を公知の方法（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、半導体素子が製造できる。

実施例

[0131] 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。

[0132] 本明細書の下記合成例 1 ～ 6、及び比較合成例 1 に示すポリマーの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPC と略称する）による測定結果である。測定には東ソー（株）製 GPC 装置を用い、測定条件等は次のとおりである。

GPC カラム：TSK gel Super-Multipore HZ-N
（2 本）

カラム温度：40℃

溶媒：テトラヒドロフラン（THF）

流量：0.35 ml / 分

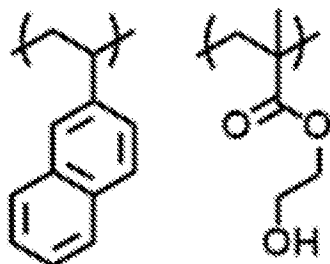
標準試料：ポリスチレン（東ソー（株）製）

[0133] <合成例 1>

2-ビニルナフタレン 5.68 g（ポリマー 1 全体に対するモル比 75 %）、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 1.60 g（ポリマー 1 全体に対するモル比 25 %）、及び 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.73 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 32.00 g に溶解させた。反応容器を窒素置換後、この溶液を加熱し、140℃で約 4 時間攪拌した。この反応液をイソプロピルアルコールに滴下し、析出物を吸引ろ過にて回収した後、60℃で減圧乾燥してポリマー 1 を回収した。GPC によりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 Mw は 8500 であった。

。ポリマー 1 中に存在する構造を下記式に示す。

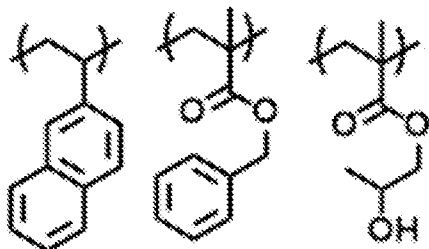
[0134] [化38]



[0135] <合成例 2>

2-ビニルナフタレン 4.75 g (ポリマー 2 全体に対するモル比 5.5%)、ベンジルメタクリレート 2.96 g (ポリマー 2 全体に対するモル比 3.0%)、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 1.21 g (ポリマー 2 全体に対するモル比 1.5%)、及び 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 1.07 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 40.00 g に溶解させた。反応容器を窒素置換後、この溶液を加熱し、140℃で約 4 時間攪拌した。この反応液をイソプロピルアルコールに滴下し、析出物を吸引ろ過にて回収した後、60℃で減圧乾燥してポリマー 2 を回収した。GPC によりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 Mw は 5900 であった。ポリマー 2 中に存在する構造を下記式に示す。

[0136] [化39]

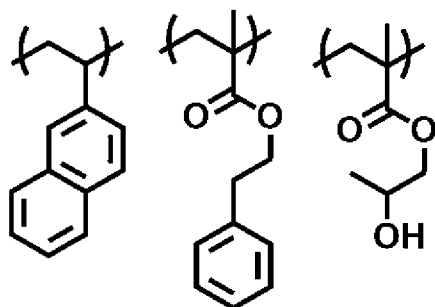


[0137] <合成例 3>

2-ビニルナフタレン 5.00 g (ポリマー 3 全体に対するモル比 5.5%)、メタクリル酸 2-フェニルエチル 2.91 g (ポリマー 3 全体に対するモル比 2.6%)、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 1.61 g (ポリマー 3 全体に対するモル比 1.9%)、及び 2, 2'-アゾビスイソブチロニ

トリル 0.48 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 40.00 g に溶解させた。反応容器を窒素置換後、この溶液を加熱し、140℃で約4時間攪拌した。この反応液をメタノールに滴下し、析出物を吸引ろ過にて回収した後、60℃で減圧乾燥してポリマー3を回収した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは6600であった。ポリマー3中に存在する構造を下記式に示す。

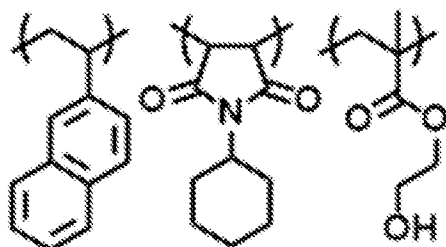
[0138] [化40]



[0139] <合成例4>

2-ビニルナフタレン 2.94 g (ポリマー4全体に対するモル比50%)、ヒドロキシエチルメタクリレート 1.24 g (ポリマー4全体に対するモル比25%)、N-シクロヘキシルマレイミド 1.71 g (ポリマー4全体に対するモル比25%)、及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.12 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 24.00 g に溶解させた。反応容器を窒素置換後、この溶液を加熱し、140℃で約4時間攪拌した。この反応液をイソプロピルアルコールに滴下し、析出物を吸引ろ過にて回収した後、60℃で減圧乾燥してポリマー4を回収した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは16300であった。ポリマー4中に存在する構造を下記式に示す。

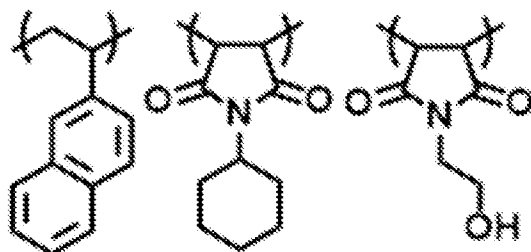
[0140] [化41]



[0141] <合成例 5>

2-ビニルナフタレン 2.86 g (ポリマー 5 全体に対するモル比 50%)、N-シクロヘキシルマレイミド 1.68 g (ポリマー 5 全体に対するモル比 25%)、N-ヒドロキシエチルマレイミド 1.32 g (ポリマー 5 全体に対するモル比 25%)、及び 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.12 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 24.00 g に溶解させた。反応容器を窒素置換後、この溶液を加熱し、140℃で約 4 時間攪拌した。この反応液をイソプロピルアルコールに滴下し、析出物を吸引ろ過にて回収した後、60℃で減圧乾燥してポリマー 5 を回収した。GPC によりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 Mw は 11900 であった。ポリマー 5 中に存在する構造を下記式に示す。

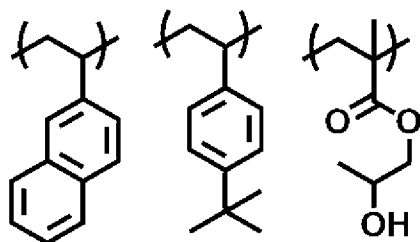
[0142] [化42]



[0143] <合成例 6>

2-ビニルナフタレン 7.22 g (ポリマー 6 全体に対するモル比 71%)、4-tert-ブチルスチレン 0.50 g (ポリマー 6 全体に対するモル比 10%)、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 1.80 g (ポリマー 6 全体に対するモル比 19%)、及び 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.48 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 40.00 g に溶解させた。反応容器を窒素置換後、この溶液を加熱し、140℃で約 4 時間攪拌した。この反応液をメタノールに滴下し、析出物を吸引ろ過にて回収した後、60℃で減圧乾燥してポリマー 6 を回収した。GPC によりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 Mw は 7300 であった。ポリマー 6 中に存在する構造を下記式に示す。

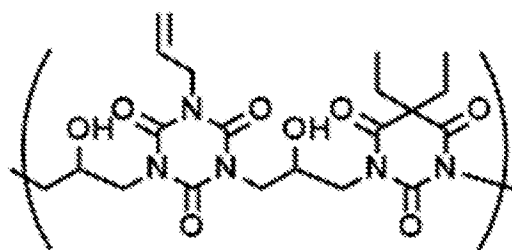
[0144] [化43]



[0145] <比較合成例 1>

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸（四国化成工業株式会社製）100.00g、5,5-ジエチルバルビツール酸（立山化成株式会社製）66.4g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド4.1gを、反応容器中のプロピレングリコールモノメチルエーテル682.00gに加え溶解した。反応容器を窒素置換後、130℃で24時間反応させ比較ポリマー1を含む溶液を得た。GPC分析を行ったところ、得られた比較ポリマー1は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量6,800であった。比較ポリマー1中に存在する構造を下記式に示す。

[0146] [化44]



[0147] （下層膜形成用組成物の調製1）

各成分を表1に示す割合で混合し、孔径0.05 μmのポリエチレン製ミクロフィルタを用いて濾過することによって、実施例1～6の下層膜形成用組成物及び比較例1の下層膜形成用組成物をそれぞれ調製した。

[0148] 表1中の略号は以下の通りである。

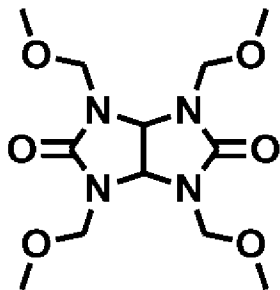
PyPTS：ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸

PGME：プロピレングリコールモノメチルエーテル

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

[0149] PL-L1：1，3，4，6－テトラキス（メトキシメチル）グリコール
ウリル（下記構造式）

[化45]



[0150] [表1]

	成分1	成分2	硬化触媒	溶剤	
実施例1	ポリマー1	PL-L1	PyPTS	PGME	PGMEA
(質量部)	0.173	0.043	0.004	30	70
実施例2	ポリマー2	PL-L1	PyPTS	PGME	PGMEA
(質量部)	0.173	0.043	0.004	30	70
実施例3	ポリマー3	PL-L1	PyPTS	PGME	PGMEA
(質量部)	0.173	0.043	0.004	30	70
実施例4	ポリマー4	PL-L1	PyPTS	PGME	PGMEA
(質量部)	0.173	0.043	0.004	30	70
実施例5	ポリマー5	PL-L1	PyPTS	PGME	PGMEA
(質量部)	0.173	0.043	0.004	30	70
実施例6	ポリマー6	PL-L1	PyPTS	PGME	PGMEA
(質量部)	0.173	0.043	0.004	30	70
比較例1	比較ポリマー1	PL-L1	PyPTS	PGME	PGMEA
(質量部)	0.157	0.039	0.004	70	30

[0151] （レジストパターンニング評価）

<下層膜の形成>

実施例1～6及び比較例1の下層膜形成用組成物の各々を、スピナーを用いてSiON膜が31.5nm形成されている窒素含有基板上にそれぞれ塗布した。そのウエハを、ホットプレート上で205～250℃、60秒間ベークし、実施例1～6及び比較例1について、各々膜厚5nmの下層膜を得た。

[0152] 上記方法と同様の方法にて下層膜塗布ウエハを作製し、クリーンルーム内

で48時間保管した下層膜を作製した。

[0153] <ArFスキャナーによるレジストパターンの形成試験>

上記所定の時間クリーンルーム内に保管した実施例1～6及び比較例1の下層膜上に、市販のArF用レジスト溶液（信越化学工業（株）製、商品名：SAIL X-206）を塗布し、85℃で60秒間焼成して、膜厚100nmのフォトレジスト膜を形成した。（株）ニコン製NSR-S307Eスキャナー（波長193nm、NA=0.85、 $\sigma=0.93/0.85$ ）を用い、現像後にフォトレジストのライン幅及びそのライン間の幅が0.1 μ m、すなわち0.1 μ mのラインアンドスペース（L/S）=1/1のデンスラインが形成されるように設定されたマスクにそれぞれを通して露光を行った。その後、ホットプレート上95℃で60秒間ベークし、冷却後、酢酸ブチルを用いて60秒間現像し、レジスト下層膜上にネガ型のパターンを形成した。

[0154] 得られたフォトレジストパターンについて、下層膜塗布ウエハをクリーンルーム内で保管せずに即時にフォトレジスト膜を形成し、次いで露光、現像を行ったレジストパターンの上部からの観察を行い、100nmライン/200nmピッチ（ラインアンドスペース（L/S=1/1））を形成した。又、別途、同様の手法にて下層膜塗布ウエハをクリーンルームで48時間保管した下層膜上でフォトレジスト膜を形成し、次いで露光、現像を行ったレジストパターンのラインサイズを確認した。上記露光は、実施例各々にて最適照射エネルギーにて照射を行った。パターン測長は、走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジーズ製、CG4100）により確認し、クリーンルーム内での48時間保管した際のパターンサイズ（48時間後）と、連続で露光まで実施した際のパターンサイズ（0時間後）の変化量を確認した結果を表2に示す。

[0155]

[表2]

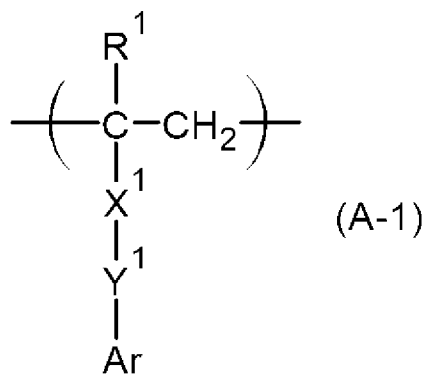
	パターンサイズ		パターンサイズ 変化量
	0 時間後	4 8 時間後	
実施例1	105.5 nm	105.0 nm	0.5 nm
実施例2	105.0 nm	104.3 nm	0.7 nm
実施例3	107.3 nm	106.6 nm	0.7 nm
実施例4	103.5 nm	103.1 nm	0.7 nm
実施例5	100.3 nm	99.4 nm	0.9 nm
実施例6	100.3 nm	98.8 nm	1.5 nm
比較例1	103.4 nm	98.1 nm	5.3 nm

[0156] 実施例1～6では、比較例1と比較して、下層膜塗布ウエハを48時間保管した場合にも、パターンサイズの変化量が小さいものとなった。このように各実施例では、パターンサイズの変化量が小さくなった理由として、SiONやSiN、TiNなどの膜を備えた下地基板からアミン成分が拡散した場合にもブロックすることが可能であることが考えられる。また、各実施例では、下層膜を塗布後に数日間引き置いた場合にも、上記アミン成分の拡散によるダメージを抑制し、パターンサイズの変化を抑制することが可能になったと考えられる。従って、本実施形態のレジスト下層膜形成用組成物は、多様化する半導体製造プロセスに対して、窒素原子含有基板の塗布用途において、幅広く適用可能な材料になることが期待される。

請求の範囲

- [請求項1] ポリマーと、架橋剤とを含有し、
 前記ポリマーが、多環芳香族構造を有する構造単位（A）を有し、
 フォトレジスト膜又は電子線レジスト膜を用いたリソグラフィーに
 おいて、窒素原子含有基板の上に前記レジスト膜の下層膜を形成する
 ためのレジスト下層膜形成用組成物。
- [請求項2] 前記ポリマーが、前記多環芳香族構造を前記ポリマーの側鎖に有す
 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] 前記多環芳香族構造が、置換されていてもよい、ナフタレン、アン
 トラセン、フェナントレン、ピレン、トリフェニレン、クリセン、ナ
 フタセン、ビフェニレン、フルオレン、及びカルバゾールから選ばれ
 る、請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。
- [請求項4] 前記単位構造（A）が、下記式（A－1）で表される単位構造であ
 る、請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化1]



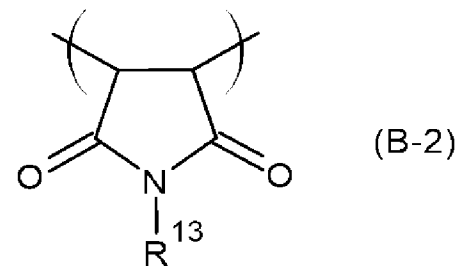
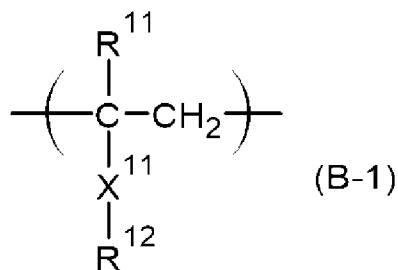
（式（A－1）中、R¹は、水素原子又はメチル基を表す。X¹は、
 単結合、エステル基又はアミド基を表す。Y¹は、単結合、又は炭素
 原子数1～6のアルキレン基を表す。A_rは、置換されていてもよい
 、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、トリフェニ
 レン、クリセン、ナフタセン、ビフェニレン、フルオレン、又はカル
 バゾールから水素原子を除いた1価の基を表す。）

- [請求項5] 前記ポリマーが、さらに反応性基を有する単位構造（B）を有し、

前記架橋剤が、前記反応性基と反応可能な官能基を有する、請求項 1 に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項6] 前記単位構造 (B) が、下記式 (B-1) で表される単位構造及び下記式 (B-2) で表される単位構造の少なくともいずれかである、請求項 5 に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化2]



(式 (B-1) 中、 R^{11} は、水素原子又はメチル基を表す。 X^{11} は、エステル基又はアミド基を表す。 R^{12} は、前記反応性基を有する炭素原子数 1 ～ 12 の 1 価の基を表す。

式 (B-2) 中、 R^{13} は、前記反応性基を有する炭素原子数 1 ～ 12 の 1 価の基を表す。)

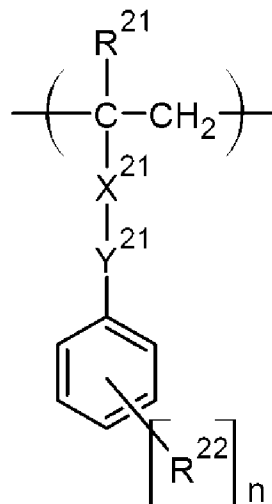
[請求項7] 前記ポリマーが、単環芳香族構造を有する単位構造 (C-1) 及びマレイミド構造に由来する単位構造 (C-2) の少なくともいずれかの単位構造 (C) を更に有する、請求項 1 に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項8] 前記単位構造 (C-1) が、下記式 (C-1-1) で表される単位構造であり、

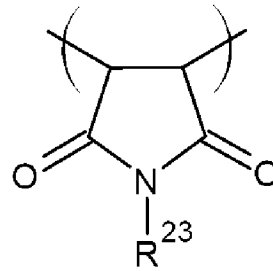
前記単位構造 (C-2) が、下記式 (C-2-1) で表される単位構造である、

請求項 7 に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化3]



(C-1-1)



(C-1-2)

(式 (C-1-1) 中、 R^{21} は、水素原子又はメチル基を表す。 X^{21} は、単結合、エステル基又はアミド基を表す。 Y^{21} は、単結合、又は炭素原子数 1～6 のアルキレン基を表す。 R^{22} は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～6 のアルキル基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～6 のアルコキシ基を表す。 n は、0～5 の整数を表す。 R^{22} が 2 つ以上のとき、2 つ以上の R^{22} は同じであってもよいし異なってもよい。

式 (C-1-2) 中、 R^{23} は、水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～10 のアルキル基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 6～10 のアリール基を表す。)

[請求項9] 前記ポリマーの全単位構造に対する前記単位構造 (A) のモル割合が、40 モル%以上である、請求項 1 に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項10] 前記ポリマーの全単位構造に対する前記単位構造 (B) のモル割合が、5 モル%～40 モル%である、請求項 5 に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項11] 前記ポリマーが、反応性基を有する単位構造 (B) 並びに単環芳香族構造を有する単位構造 (C-1) 及びマレイミド構造に由来する単

位構造（C－2）の少なくともいずれかの単位構造（C）を更に有し、

前記架橋剤が、前記反応性基と反応可能な官能基を有し、

前記単位構造（A）が、下記式（A－1）で表される単位構造であり、

前記単位構造（B）が、下記式（B－1）で表される単位構造及び下記式（B－2）で表される単位構造の少なくともいずれかであり、

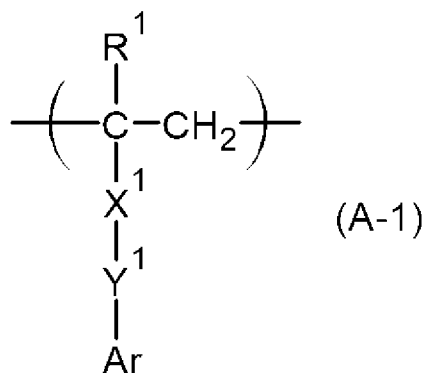
前記単位構造（C－1）が、下記式（C－1－1）で表される単位構造であり、

前記単位構造（C－2）が、下記式（C－2－1）で表される単位構造であり、

前記ポリマーの全単位構造に対する前記単位構造（A）のモル割合が、40モル％以上であり、

前記ポリマーの全単位構造に対する前記単位構造（B）のモル割合が、5モル％～40モル％である、請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

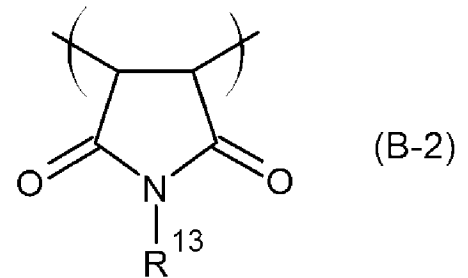
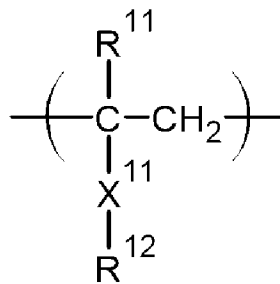
[化4]



（式（A－1）中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表す。 X^1 は、単結合、エステル基又はアミド基を表す。 Y^1 は、単結合、又は炭素原子数1～6のアルキレン基を表す。 Ar は、置換されていてもよい、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ピレン、トリフェニレン、クリセン、ナフタセン、ビフェニレン、フルオレン、又はカル

バザールから水素原子を除いた 1 価の基を表す。)

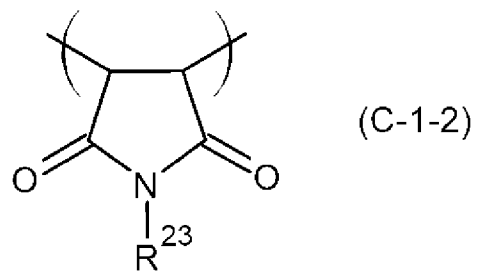
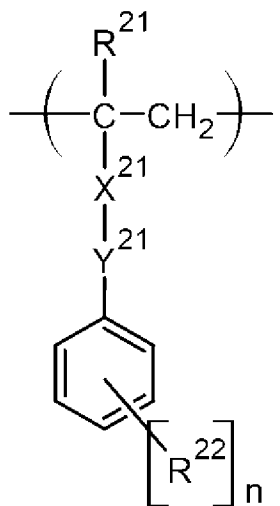
[化5]



(式 (B-1) 中、 R^{11} は、水素原子又はメチル基を表す。 X^{11} は、エステル基又はアミド基を表す。 R^{12} は、前記反応性基を有する炭素原子数 1～6 の 1 価の基を表す。)

式 (B-2) 中、 R^{13} は、前記反応性基を有する炭素原子数 1～6 の 1 価の基を表す。)

[化6]



(式 (C-1-1) 中、 R^{21} は、水素原子又はメチル基を表す。 X^{21} は、単結合、エステル基又はアミド基を表す。 Y^{21} は、単結合、又は炭素原子数 1～6 のアルキレン基を表す。 R^{22} は、ハロゲン原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～6 のアルキル基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数 1～6 のアルコキシ基を表す。 n は、0～5 の整数を表す。 R^{22} が 2 つ以上の

とき、2つ以上の R^{22} は同じであってもよいし異なってもよい。

式(C-1-2)中、 R^{23} は、水素原子、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数1~10のアルキル基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数6~10のアリール基を表す。)

[請求項12] 前記架橋剤の含有量が、前記ポリマーの20質量%~50質量%である、請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項13] 前記窒素原子含有基板の上に、請求項1から12のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いて形成された下層膜。

[請求項14] 膜厚が10nm未満である、請求項13に記載の下層膜。

[請求項15] 前記窒素原子含有基板の上に、請求項1から12のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いて、下層膜を形成する工程と、

前記下層膜の上に、フォトリソ膜及び電子線レジスト膜のいずれかのレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に光照射又は電子線照射を行い、次いで、前記レジスト膜を現像し、レジストパターンを得る工程とを含む、レジストパターン付基板の製造方法。

[請求項16] 前記下層膜形成後、12時間以上経過後、前記レジスト膜を形成する工程を含む、請求項15に記載のレジストパターン付基板の製造方法。

[請求項17] 前記窒素原子含有基板の上に、請求項1から12のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いて、下層膜を形成する工程と、

前記下層膜の上に、フォトリソ膜及び電子線レジスト膜のいずれかのレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に光照射又は電子線照射を行い、次いで、前記レジスト膜を現像し、レジストパターンを得る工程と、

前記レジストパターンをマスクに用いて前記下層膜をエッチングし、パターン化された下層膜を形成する工程と、

を含む半導体素子の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/017062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>G03F 7/11</i> (2006.01)i; <i>C08F 212/02</i> (2006.01)i; <i>C08L 25/00</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/038</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/039</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/027</i> (2006.01)i FI: G03F7/11 502; G03F7/11 503; G03F7/039 601; G03F7/038 601; C08F212/02; C08L25/00; H01L21/30 573 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; C08F212/02; C08L25/00; G03F7/038; G03F7/039; H01L21/027 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-127821 A (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 09 July 2015 (2015-07-09) claims, example 3	1-17
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 June 2024		Date of mailing of the international search report 30 July 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/017062

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2015-127821	A	09 July 2015	US	2011/0230058	A1	
					claims, example 3		
				TW	201031684	A	
				KR	10-2011-0095362	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; C08F 212/02(2006.01)i; C08L 25/00(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i

FI: G03F7/11 502; G03F7/11 503; G03F7/039 601; G03F7/038 601; C08F212/02; C08L25/00; H01L21/30 573

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; C08F212/02; C08L25/00; G03F7/038; G03F7/039; H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922 - 1996年

日本国公開実用新案公報

1971 - 2024年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2024年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2015-127821 A（日産化学工業株式会社）09.07.2015（2015 - 07 - 09） 特許請求の範囲、実施例 3	1-17

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.06.2024

国際調査報告の発送日

30.07.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

川口 真隆 2C 3809

電話番号 03-3581-1101 内線 3221

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

国際出願番号
PCT/JP2024/017062

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2015-127821	A	09.07.2015	US	2011/0230058	A1	
					Claims, Example3		
				TW	201031684	A	
				KR	10-2011-0095362	A	
