

(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8月2日(02.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/157904 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/40 (2006.01) C08G 65/331 (2006.01)
C08F 220/30 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/001555

(22) 国際出願日: 2024年1月22日(22.01.2024)

(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 2023-008017 2023年1月23日(23.01.2023) JP

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

(72) 発明者: 武田 諭(TAKEDA Satoshi); 〒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). 坂本 力丸(SAKAMOTO Rikimaru); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP).

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

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

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

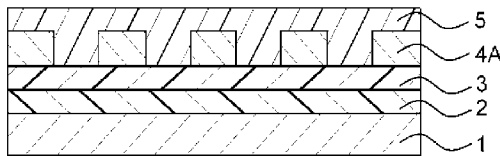
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ORGANIC RESIN COMPOSITION FOR FORMING METAL OXIDE RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: 金属酸化物レジストパターン形成用有機樹脂組成物



(57) Abstract: Provided is a composition for forming an organic film, the composition being used for forming an organic film, which is formed between resist patterns formed from a metal-containing resist film and is removed thereafter, the composition comprising an organic film forming component and a solvent.

(57) 要約: 金属含有レジスト膜から形成されるレジストパターン間に形成されかつその後除去される有機膜を形成するために用いられる有機膜形成用組成物であって、有機膜構成成分と、溶剤とを含有する、有機膜形成用組成物。



WO 2024/157904 A1

明 細 書

発明の名称：金属酸化物レジストパターン形成用有機樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、金属含有レジストから形成されるレジストパターン間に形成されかつその後除去される有機膜を形成するために用いられる有機膜形成用組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来から半導体装置の製造において、フォトレジストを用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。上記微細加工はシリコンウエハー等の半導体基板上にフォトレジストの薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、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、上記パターンに対応する微細凹凸を形成する加工法である。

[0003] 半導体デバイスの高集積度化が進む中、使用される活性光線もKrFエキシマレーザー（248nm）からArFエキシマレーザー（193nm）へと短波長化される傾向にあり、さらには、EUV（Extreme Ultraviolet：極端紫外線）や電子線を用いた露光技術が検討されている。

[0004] レジストの更なる微細パターンニングに向け、近年では従来の化学増幅型レジストに比べ、エッチング耐性に優れたメタルオキシドレジスト（MOR、金属含有レジストともいう）を用いたリソグラフィー技術の開発が活発に行われている（例えば、特許文献1等）。今後更なる微細化において、レジスト膜厚の薄膜化が必要不可欠であるが、本メタルオキシドレジスト（MOR）（以下、「金属含有レジスト」ともいう）は、薄膜でも微細パターンニング加工を行うのに十分なエッチング耐性を有するため、次世代EUVリソグラフィー技術に用いられる材料として近年期待されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-253185号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 金属含有レジストから形成されるレジストパターンが微細になるにつれ、レジストパターン倒れが問題になってくる。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、金属含有レジスト膜による微細パターニングにおいてパターン倒れを防ぐことが可能な有機膜形成用組成物、及び該有機膜形成用組成物を用いた半導体素子の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、前記の課題を解決する為、鋭意検討を行った結果、前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。

[0009] すなわち、本発明は以下を包含する。

[1] 金属含有レジスト膜から形成されるレジストパターン間に形成されかつその後除去される有機膜を形成するために用いられる有機膜形成用組成物であって、

有機膜構成成分と、溶剤とを含有する、有機膜形成用組成物。

[2] 前記金属含有レジスト膜が、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf、Al、及びCoの少なくともいずれかの元素を有する、[1]に記載の有機膜形成用組成物。

[3] 前記有機膜構成成分が、ポリマー(A)を含有する、[1]に記載の有機膜形成用組成物。

[4] 前記ポリマー(A)が水溶性ではない、[3]に記載の有機膜形成用組成物。

[5] 前記ポリマー(A)が、環構造を有するポリマー(A1)である

、 [4] に記載の有機膜形成用組成物。

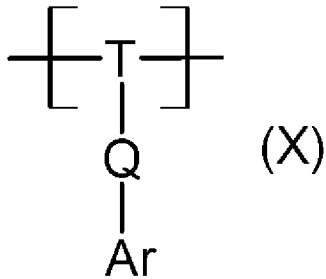
[6] 前記ポリマー (A 1) が、主鎖に環構造を有するポリマー (A 1-1) である、 [5] に記載の有機膜形成用組成物。

[7] 前記ポリマー (A 1) が、側鎖に環構造を有するポリマー (A 1-2) である、 [5] に記載の有機膜形成用組成物。

[8] 前記ポリマー (A 1-1) における前記主鎖の環構造の少なくとも1種が、単環式脂肪族環である、 [6] に記載の有機膜形成用組成物。

[9] 前記ポリマー (A 1-1) が、下記式 (X) で表される繰り返し単位を有するポリマー (X) である、 [8] に記載の有機膜形成用組成物。

[化1]



(式 (X) 中、Tは、前記ポリマー (X) の主鎖を構成する単環式脂肪族環を有する基を表す。

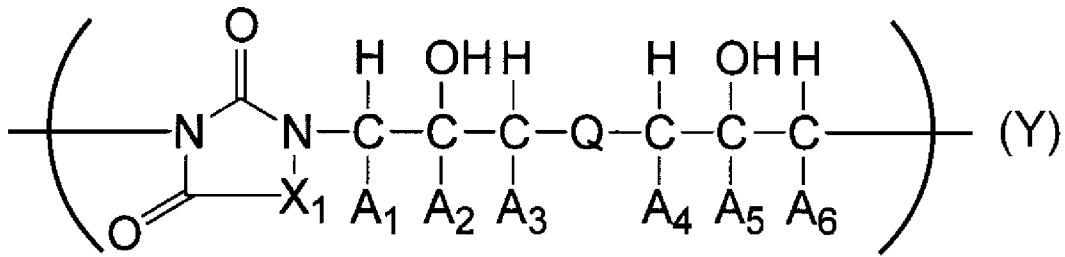
Qは、2価の連結基を表す。

Arは、置換基を有していてもよい芳香族基を表す。)

[10] 前記ポリマー (A 1-1) における前記主鎖の環構造の少なくとも1種が、ヘテロ環である、 [6] に記載の有機膜形成用組成物。

[11] 前記ポリマー (A 1-1) が、下記式 (Y) で表される繰り返し単位を有するポリマー (Y) である、 [10] に記載の有機膜形成用組成物。

[化2]

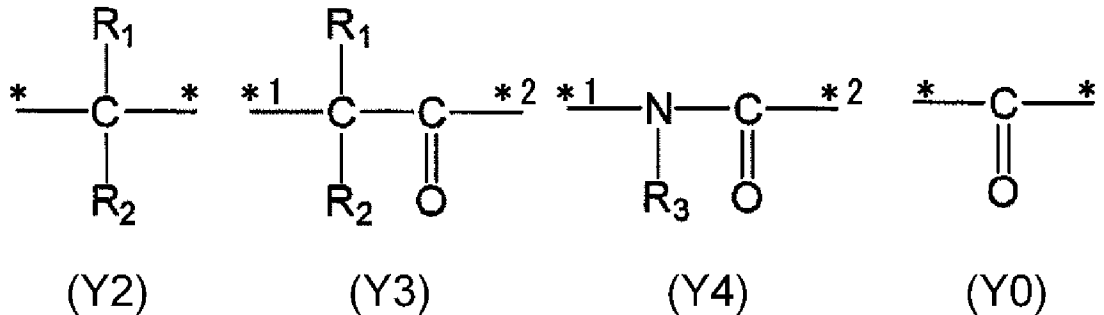


(式 (Y) 中、 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 、及び A_6 は、それぞれ、水素原子、メチル基又はエチル基を表す。

X_1 は、下記式 (Y2)、下記式 (Y3)、下記式 (Y4)、又は下記式 (Y0) を表す。

Qは、下記式 (Y5)、又は下記式 (Y6) を表す。

[化3]

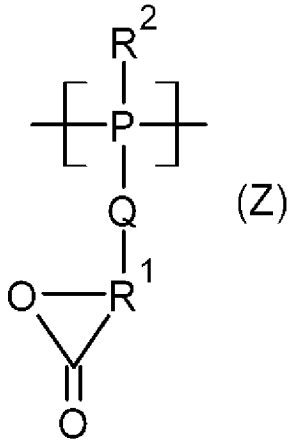


(式 (Y2)、式 (Y3)、式 (Y4) 及び式 (Y0) 中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数3～6のアルケニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、そして、前記炭素原子数1～6のアルキル基、前記炭素原子数3～6のアルケニル基、前記ベンジル基及び前記フェニル基は、炭素原子数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基及び炭素原子数1～6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。また、 R_1 と R_2 は、互いに結合して炭素原子数3～6の環を形成していてもよい。

R_3 は、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数3～6

し単位を有するポリマー（Z）である、[13]に記載の有機膜形成用組成物。

[化5]



（式（Z）中、Qは、2価の連結基を表す。

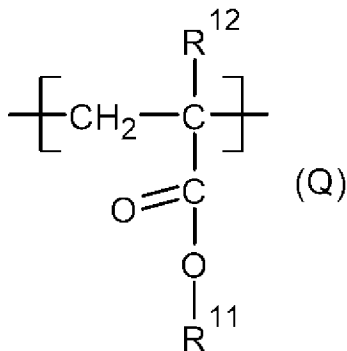
R¹は、置換若しくは非置換の炭素原子数3若しくは4の3価の炭化水素基を表す。

Pは、主鎖を構成する結合基を表す。

R²は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表す。）

[15] 前記ポリマー（A）が、下記式（Q）で表される繰り返し単位を有するポリマー（A2）である、[4]に記載の有機膜形成用組成物。

[化6]



（式（Q）中、R¹¹は、炭素原子数1～4のアルキル基を表す。

R¹²は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表す。）

[16] 前記レジストパターンが倒れるのを防ぐために用いられる、[

1] から [15] のいずれかに記載の有機膜形成用組成物。

[17] 前記レジストパターンを形成する際の現像液を兼ねる、[1] から [16] のいずれかに記載の有機膜形成用組成物。

[18] 金属含有レジスト膜に光又は電子線を照射する工程と、
前記光又は電子線が照射された前記金属含有レジスト膜に現像液を接触させ、レジストパターンを得る工程と、

前記現像液が接触している前記レジストパターンを乾燥させることなく、前記レジストパターンの上に、[1] から [16] のいずれかに記載の有機膜形成用組成物を塗布し、前記レジストパターンの間に有機膜を形成する工程と、

前記有機膜を除去する工程と、
を含む、半導体素子の製造方法。

[19] 前記有機膜を形成する工程において、前記有機膜が、前記レジストパターンの上にも形成される、[18] に記載の半導体素子の製造方法。

[20] 前記有機膜を除去する工程が、ドライエッチング、ウェットエッチング、放射線エッチング、高温焼成、溶媒を用いた溶解除去及びオゾン処理から選ばれる、[18] 又は [19] に記載の半導体素子の製造方法。

[21] 金属含有レジストパターン上に、[1] から [16] のいずれかに記載の有機膜形成用組成物を塗布して、前記金属含有レジストパターンの間に有機膜が埋め込まれた、金属含有レジストパターン付基板。

[22] 金属含有レジストパターン上に、[1] から [16] のいずれかに記載の有機膜形成用組成物を塗布し、前記金属含有レジストパターンの間に有機膜を埋め込む工程を含む、金属含有レジストパターン付基板の製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、金属含有レジスト膜による微細パターンニングにおいてパターン倒れを防ぐことが可能な有機膜形成用組成物、及び該有機膜形成用組

成物を用いた半導体素子の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1A]図 1 Aは、半導体素子の製造方法の一実施形態を説明するための断面模式図である（その 1）。

[図1B]図 1 Bは、半導体素子の製造方法の一実施形態を説明するための断面模式図である（その 2）。

[図1C]図 1 Cは、半導体素子の製造方法の一実施形態を説明するための断面模式図である（その 3）。

[図1D]図 1 Dは、半導体素子の製造方法の一実施形態を説明するための断面模式図である（その 4）。

[図1E]図 1 Eは、半導体素子の製造方法の一実施形態を説明するための断面模式図である（その 5）。

[図2]図 2は、レジストパターン間の有機膜の一態様を示す断面模式図である。

[図3A]図 3 Aは、半導体素子の製造方法の他の一実施形態を説明するための断面模式図である（その 1）。

[図3B]図 3 Bは、半導体素子の製造方法の他の一実施形態を説明するための断面模式図である（その 2）。

[図3C]図 3 Cは、半導体素子の製造方法の他の一実施形態を説明するための断面模式図である（その 3）。

[図3D]図 3 Dは、半導体素子の製造方法の他の一実施形態を説明するための断面模式図である（その 4）。

発明を実施するための形態

[0012] （有機膜形成用組成物）

本発明の有機膜形成用組成物は、金属含有レジスト膜から形成されるレジストパターン間に形成されかつその後除去される有機膜を形成するために用いられる有機膜形成用組成物である。

有機膜形成用組成物は、有機膜構成成分と、溶剤とを含有する。

[0013] 本発明者らは、金属含有レジスト膜からレジストパターンを形成する際に、現像後にレジストパターン倒れが起きやすいことを知見した。

一般的に、レジストパターンの形成では、現像後に、現像液を除去するために乾燥が行われる。

本発明者らは、検討を重ねた結果、現像後に現像液を乾燥及び除去させるのではなく、現像後に、レジストパターン間に有機膜を形成させ、その有機膜を除去することにより、レジストパターン倒れを防ぐことができることを見出し、本発明の完成に至った。

なお、本発明者らは、現像液を除去するための乾燥の際に現像液の毛細管力が影響してレジストパターン倒れが起きていると考えている。

[0014] なお、国際公開第2012/128251号パンフレットには、リソグラフィプロセスに用いられる現像液であって、ドライエッチングマスク形成用ポリマーと有機溶剤を含む現像液が開示されている（例えば、請求項1参照）。しかし、この現像液は、含有されるポリマーによってリバースパターンを形成することに用いられる点で、国際公開第2012/128251号パンフレットに記載の発明と、本発明とは、技術的思想が明らかに異なる。

[0015] また、特開2011-33842号公報には、有機溶剤に可溶性樹脂と有機溶剤とを含有する処理液であって、化学増幅型レジスト組成物によるパターン形成用の処理液が開示されている（例えば、請求項1参照）。ここで、特開2011-33842号公報の段落〔0013〕によると、この技術では、有機溶剤に可溶性樹脂が、現像液あるいはリンス液の、レジスト組成物への浸透を促進し、溶解速度を向上させるのに寄与しているものと推定されている。それに対して、本発明においては、レジスト膜として金属含有レジスト膜が用いられる。通常、樹脂と金属含有レジスト膜とは相溶しないことから、レジスト膜が金属含有レジスト膜である場合、有機溶剤に可溶性樹脂が、現像液あるいはリンス液の、レジスト組成物への浸透を促進させることは期待できない。その点で、特開2011-33842号公報に記載の発明と、本発明とは、技術的思想が明らかに異なる。

[0016] 金属含有レジスト膜としては、特に限定されないが、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf、Al、及びCoの少なくともいずれかの元素を有することが好ましい。

[0017] 有機膜形成用組成物は、レジストパターンが倒れるのを防ぐために用いられることが好ましい。

[0018] 有機膜形成用組成物は、例えば、レジストパターンを形成する際の現像液を兼ねる。

[0019] 有機膜の除去の方法としては、特に制限されず、例えば、半導体リソグラフィ工程で用いられている有機膜の除去方法が挙げられる。

有機膜の除去の方法としては、例えば、ドライエッチング、ウェットエッチング（例えば、酸性液による分解除去）、放射線エッチング、高温焼成、溶媒を用いた分解除去、オゾン処理などが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせることができる。

[0020] <有機膜構成成分>

有機膜構成成分としては、特に限定されず、例えば、低分子化合物、ポリマー、架橋剤、界面活性剤、硬化触媒、フィラー、その他の添加剤などが挙げられる。

有機膜構成成分とは、有機膜形成用組成物から有機膜を形成した際に、そのまま又は他の成分と反応しつつ有機膜中に存在する成分であり、有機膜形成用組成物中の溶剤以外の成分とすることができる。

有機膜構成成分は、有機成分を含有する限り特に制限はなく、全てが有機成分で構成されている必要はなく、例えば、無機成分を含有していてもよい。

[0021] 有機膜構成成分は、ポリマー（A）を含有することが好ましい。

[0022] <<ポリマー（A）>>

ポリマー（A）としては、特に限定されない。

ポリマー（A）としては、例えば、ポリエステル、ポリスチレン、ポリイミド、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ポリビニルエーテル、フェ

ノールノボラック、ナフトールノボラック、ポリエーテル、ポリアミド、ポリカーボネート等の付加重合ポリマー及び縮重合ポリマーが挙げられる。

ポリマー（A）としては、例えば、後述するポリマー（A1）、ポリマー（A2）などであってもよい。

ポリマー（A）は、例えば、ポリシロキサンではない。

ポリマー（A）は、単体重合体であってもよいし、共重合体であってもよい。

[0023] ポリマー（A）の重量平均分子量としては、特に制限されないが、1,000～200,000が好ましく、1,500～150,000がより好ましく、2,000～100,000が特に好ましい。

本明細書において、重量平均分子量は、GPC（Gel Permeation Chromatography）分析によるポリスチレン換算で得られる分子量である。

[0024] ポリマー（A）は、水溶性ではないことが好ましい。本明細において水溶性とは、25℃における水100gに対して対象物（例えば、ポリマー）が5g以上溶解することを指す。即ち、水溶性ではないとは、25℃における水100gに対して対象物（例えば、ポリマー）の溶解量が5g未満である。上記溶解するとは、温度20～30℃、大気下にて対象物溶解後の溶液を1時間放置後、目視にて析出物が観察されないことを言う。なお、本明細書の実施例中の合成例1～4で合成されるポリマーはいずれも水溶性ではない。

[0025] ポリマー（A）は、例えば、環構造を有するポリマー（A1）である。

ポリマー（A1）は、例えば、主鎖に環構造を有するポリマー（A1-1）である。

ポリマー（A1）は、例えば、側鎖に環構造を有するポリマー（A1-2）である。

主鎖に環構造を有するポリマー（A1-1）は、主鎖にのみ環構造を有していてもよいし、側鎖にも環構造を有していてもよい。

側鎖に環構造を有するポリマー（A 1 - 2）は、側鎖にのみ環構造を有していてもよいし、主鎖にも環構造を有していてもよい。

主鎖とは、例えば、ポリマーのうち最も長い原子の連鎖からなる部分をいう。

[0026] ポリマー（A 1 - 1）における主鎖の環構造の少なくとも1種は、例えば、単環式脂肪族環である。

ポリマー（A 1 - 1）における主鎖の環構造の少なくとも1種は、例えば、ヘテロ環である。ヘテロ環を構成するヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子などが挙げられる。ヘテロ環としては、例えば、イソシアヌレート環、バルビツール酸環などが挙げられる。

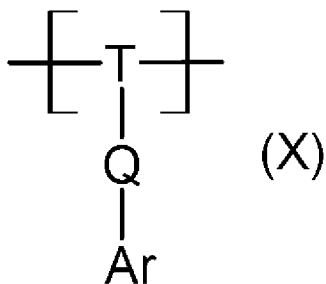
ポリマー（A 1 - 2）における側鎖の環構造の少なくとも1種は、例えば、ヘテロ環である。ヘテロ環を構成するヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子などが挙げられる。ヘテロ環としては、例えば、5～7員環が挙げられる。

ポリマー（A 1 - 2）における側鎖の環構造の少なくとも1種は、例えば、ラクトン環である。

[0027] <<<ポリマー（X）>>>

ポリマー（A 1 - 1）は、下記式（X）で表される繰り返し単位を有するポリマー（X）であることが好ましい。

[化7]



（式（X）中、Tは、前記ポリマー（X）の主鎖を構成する単環式脂肪族環を有する基を表す。

Qは、2価の連結基を表す。

A rは、置換基を有していてもよい芳香族基を表す。)

- [0028] ポリマー (X) は、式 (X) 中の A r が異なる 2 種以上の式 (X) で表される繰り返し単位を有していてもよい。
- [0029] 単環式脂肪族環としては、例えば、炭素原子数 4 ~ 10 のシクロアルカン環が挙げられる。これらの中でも、シクロヘキサン環が好ましい。
- [0030] 単環式脂肪族環は、式 (X) 中の -Q-A r 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、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基などが挙げられる。
- [0031] 炭素原子数 1 ~ 10 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、iso-プロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、n-ペンチル基、1-メチル-n-ブチル基、2-メチル-n-ブチル基、3-メチル-n-ブチル基、1, 1-ジメチル-n-プロピル基、1, 2-ジメチル-n-プロピル基、2, 2-ジメチル-n-プロピル基、1-エチル-n-プロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロプロピル基、2, 3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、n-ヘキシル基、1-メチル-n-ペンチル基、2-メチル-n-ペンチル基、3-メチル-n-ペンチル基、4-メチル-n-ペンチル基、1, 1-ジメチル-n-ブチル基、1, 2-ジメチル-n-ブチル基、1, 3-ジメチル-n-ブチル基、2, 2-ジメチル-n-ブチル基、2, 3-ジメチル-n-ブチル基、3, 3-ジメチル-n-ブチル基、1-エチル-n-ブチル基、2-エチル-n-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-n-プロピル基、1, 2, 2-トリメチル-n-プロピル基、1-エチル-1-メチル-n-プロピル基、1-エチル-2-メチル-n-プロピル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シ

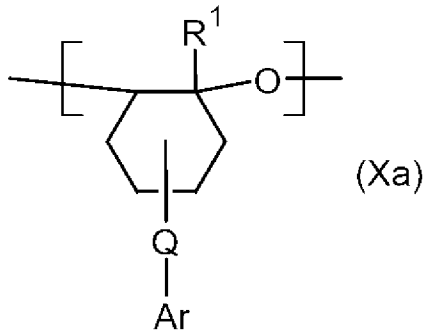
クロペンチル基、2-メチル-シクロペンチル基、3-メチル-シクロペンチル基、1-エチル-シクロブチル基、2-エチル-シクロブチル基、3-エチル-シクロブチル基、1,2-ジメチル-シクロブチル基、1,3-ジメチル-シクロブチル基、2,2-ジメチル-シクロブチル基、2,3-ジメチル-シクロブチル基、2,4-ジメチル-シクロブチル基、3,3-ジメチル-シクロブチル基、1-n-プロピル-シクロプロピル基、2-n-プロピル-シクロプロピル基、1-iso-プロピル-シクロプロピル基、2-iso-プロピル-シクロプロピル基、1,2,2-トリメチル-シクロプロピル基、1,2,3-トリメチル-シクロプロピル基、2,2,3-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。

[0032] 炭素原子数6~20のアリール基としては、例えば、フェニル基、o-メチルフェニル基、m-メチルフェニル基、p-メチルフェニル基、o-クロルフェニル基、m-クロルフェニル基、p-クロルフェニル基、o-フルオロフェニル基、p-フルオロフェニル基、o-メトキシフェニル基、p-メトキシフェニル基、p-ニトロフェニル基、p-シアノフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、o-ビフェニリル基、m-ビフェニリル基、p-ビフェニリル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基などが挙げられる。

[0033] 本発明において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0034] 式(X)で表される繰り返し単位としては、下記式(Xa)で表される繰り返し単位が好ましい。

[化8]



(式 (X a) 中、R¹は、水素原子、炭素原子数 1～10 のアルキル基、炭素原子数 6～20 のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、又はアミノ基を表す。

Q は、2 価の連結基を表す。

A r は、置換基を有していてもよい芳香族基を表す。)

[0035] 式 (X) 及び式 (X a) 中の A r の芳香族基における芳香族環としては、芳香族環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。また、当該芳香族環は、単環であってもよいし、縮合環であってもよい。

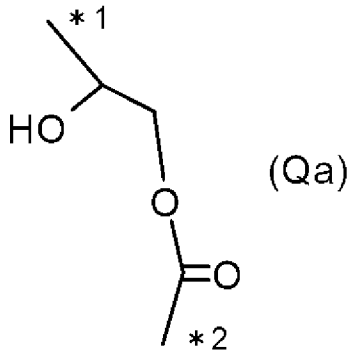
芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などが挙げられる。

[0036] 式 (X) 及び式 (X a) 中の A r が有する置換基としては、例えば、炭素原子数 1～10 のアルキル基、炭素原子数 1～10 のアルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基などが挙げられる。

[0037] 式 (X) 及び式 (X a) 中の Q における 2 価の連結基を構成する原子の数としては、例えば、1 個～20 個などが挙げられる。

[0038] Q としては、以下の連結基 (Q a) が挙げられる。

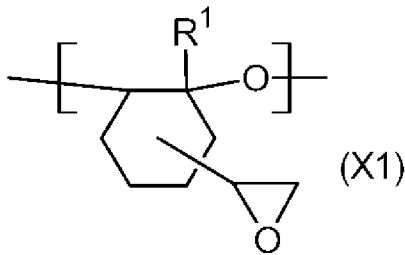
[化9]



(式 (Q a) 中、* 1 は、単環式脂肪族環と結合する結合手を表す。* 2 は、芳香族環と結合する結合手を表す。)

[0039] ポリマー (X) は、例えば、下記式 (X 1) で表される繰り返し単位を有するポリマー (X 1) と、芳香族カルボン酸 (X 2) との反応生成物である。

[化10]



(式 (X a) 中、R¹は、水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、又はアミノ基を表す。)

[0040] 式 (X 1) で表される繰り返し単位を有するポリマーは、市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、EHPE 3 1 5 0 (ダイセル化学工業 (株) 製) などが挙げられる。

[0041] 芳香族カルボン酸 (X 2) としては、単環式芳香族カルボン酸、縮合環式芳香族カルボン酸などが挙げられる。

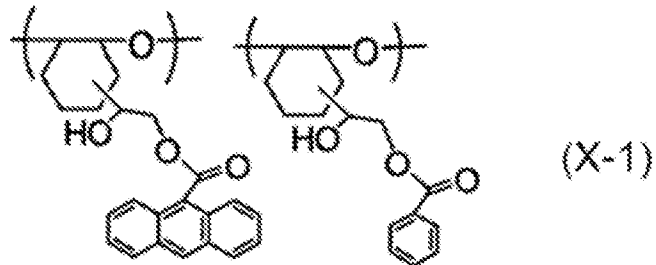
単環式芳香族カルボン酸としては、例えば、安息香酸などが挙げられる。

縮合環式芳香族カルボン酸としては、例えば、ナフタレンカルボン酸、ア

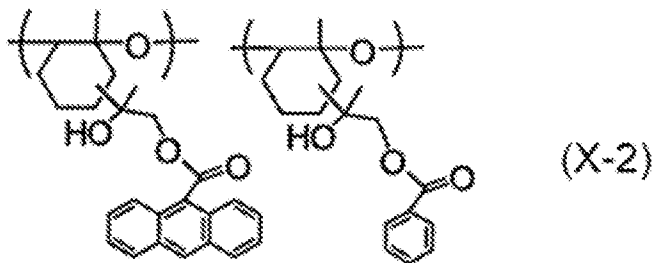
ントラセンカルボン酸などが挙げられる。

[0042] ポリマー (X) としては、例えば、以下のポリマー (X-1) ~ (X-12) が挙げられる。以下のポリマーは、2種又は3種の繰り返し単位を有する。

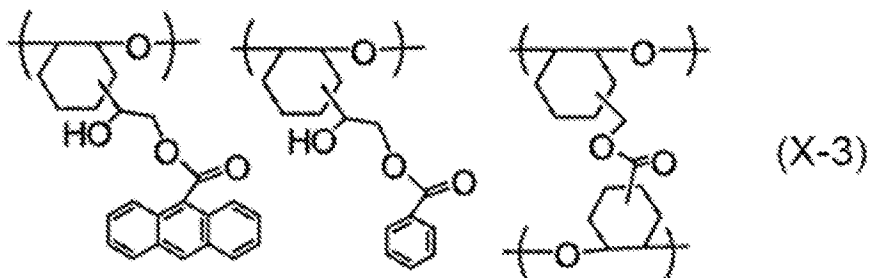
[化11]



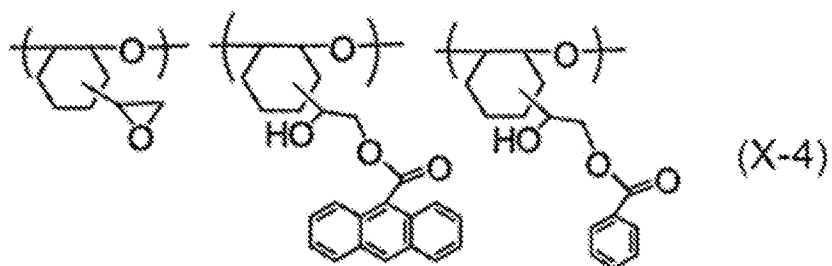
[化12]



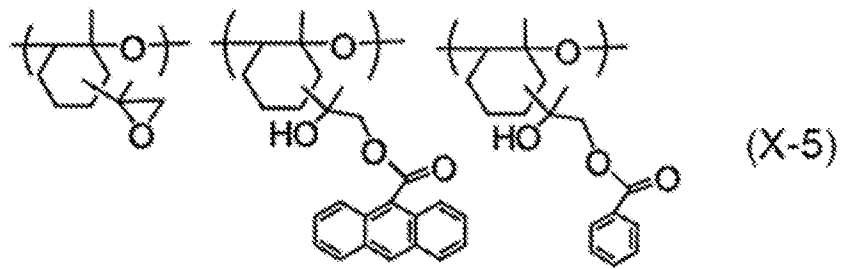
[化13]



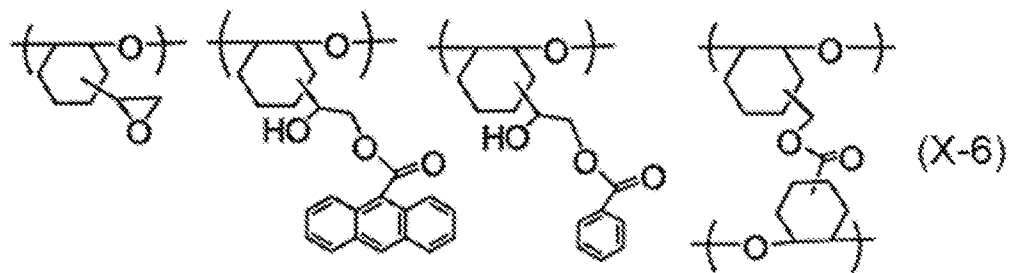
[化14]



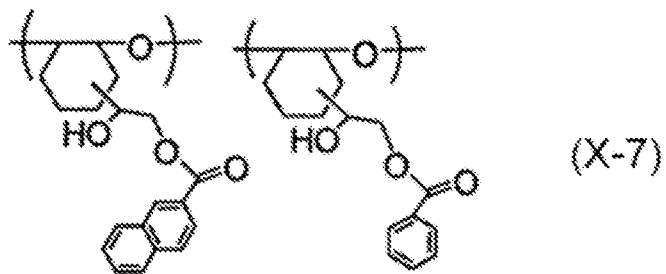
[化15]



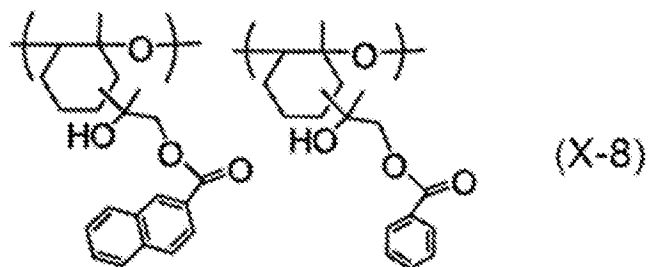
[化16]



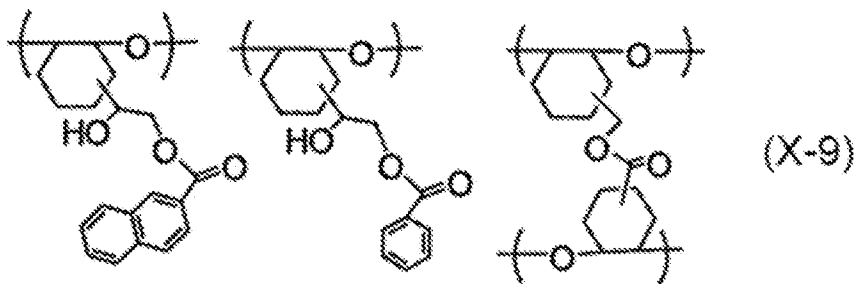
[化17]



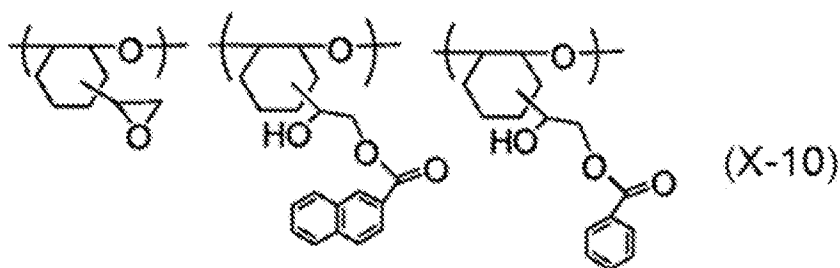
[化18]



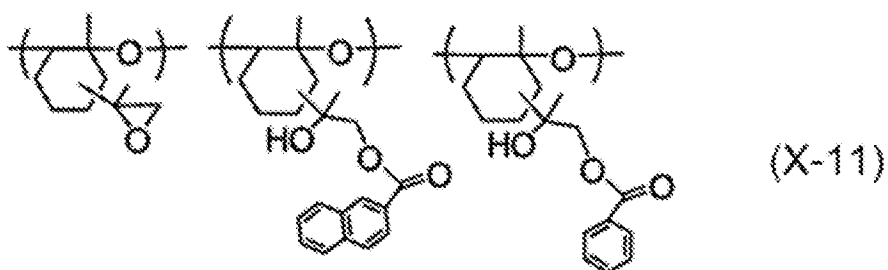
[化19]



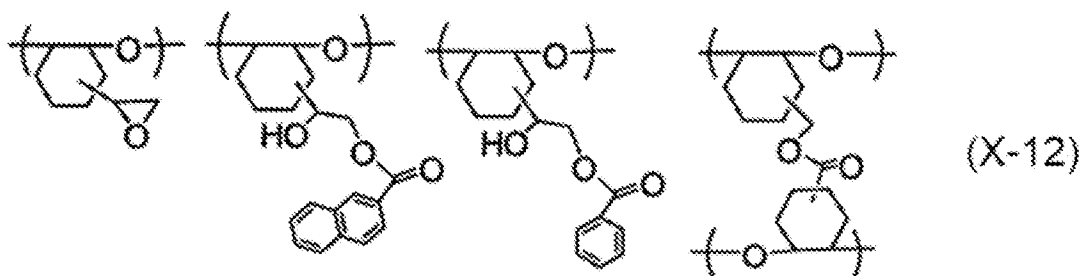
[化20]



[化21]



[化22]



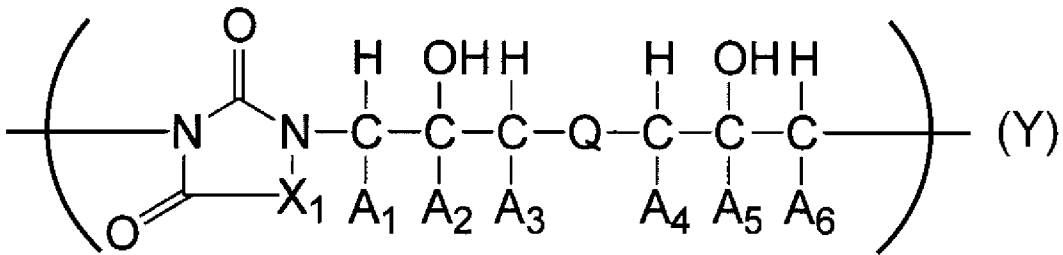
[0043] ポリマー (X) としては、国際公開第2011/021555号パンフレットに記載のポリマーが挙げられる。国際公開第2011/021555号パンフレットの内容は、全てが明示されたと同程度に本明細書に組み込まれるものである。

[0044] ポリマー (X) の重量平均分子量としては、特に制限されないが、1, 000~15, 000が好ましく、1, 500~10, 000がより好ましく、2, 000~7, 000が特に好ましい。

[0045] <<<ポリマー (Y) >>>

ポリマー (A1-1) は、下記式 (Y) で表される繰り返し単位を有するポリマー (Y) であることが好ましい。

[0046] [化23]

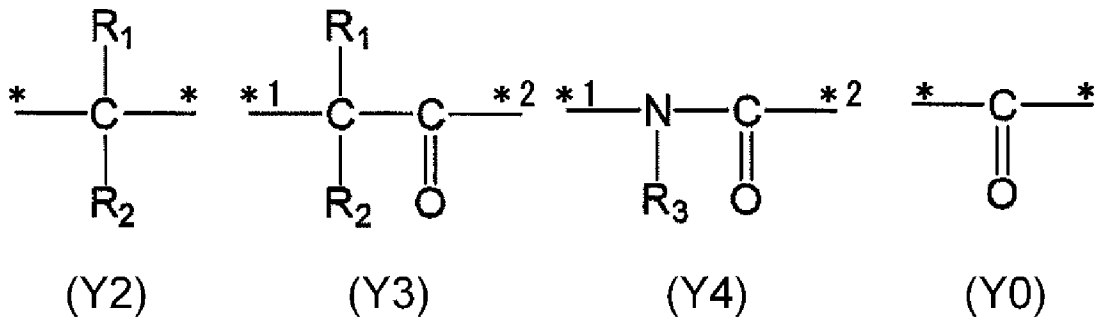


(式 (Y) 中、A₁、A₂、A₃、A₄、A₅、及びA₆は、それぞれ、水素原子、メチル基又はエチル基を表す。

X₁は、下記式 (Y2)、下記式 (Y3)、下記式 (Y4)、又は下記式 (Y0) を表す。

Qは、下記式 (Y5)、又は下記式 (Y6) を表す。)

[0047] [化24]



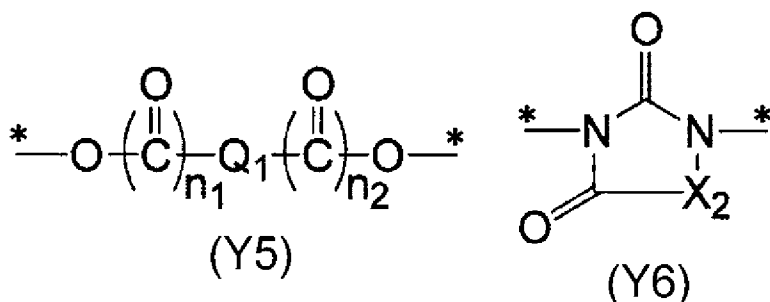
(式 (Y2)、式 (Y3)、式 (Y4) 及び式 (Y0) 中、R₁及びR₂は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数3~6のアルケニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、そして、前記炭素原子数1~6のアルキル基、前記炭素原子数3~6のアルケニル基

、前記ベンジル基及び前記フェニル基は、炭素原子数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基及び炭素原子数1～6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。また、 R_1 と R_2 は、互いに結合して炭素原子数3～6の環を形成していてもよい。

R_3 は、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数3～6のアルケニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、そして、前記フェニル基は、炭素原子数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数1～6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。

*は、結合手を表す。*1は、炭素原子と結合する結合手を表す。*2は、窒素原子と結合する結合手を表す。)

[0048] [化25]



(式(Y5)及び式(Y6)中、 Q_1 は、炭素原子数1～10のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基、又はアントリレン基を表し、そして、前記アルキレン基、前記フェニレン基、前記ナフチレン基、及び前記アントリレン基は、それぞれ、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～7のカルボニルオキシアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、フェニル基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、炭素原子数1～6のアルキルチオ基、ジスルフィド基を有する基、カルボキシル基又はそれらの組み合わせからなる基で置換されていてもよい。

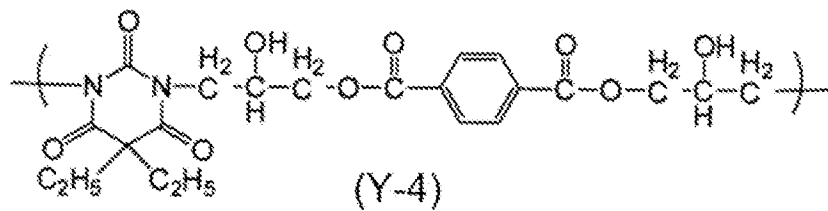
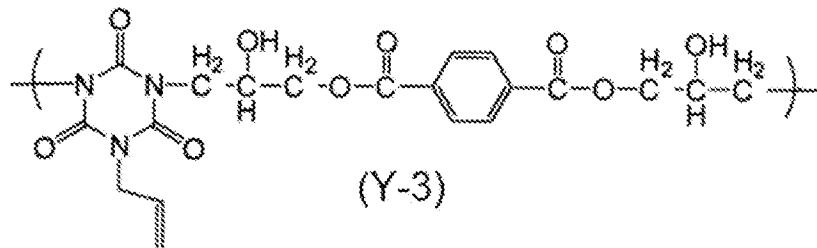
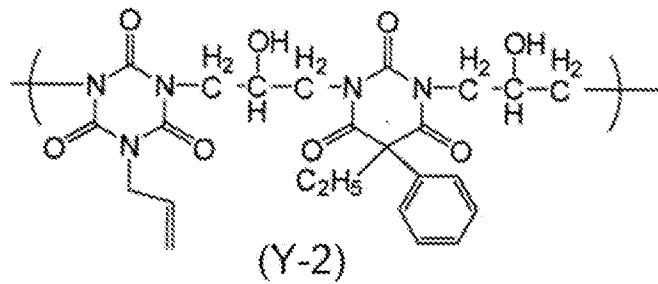
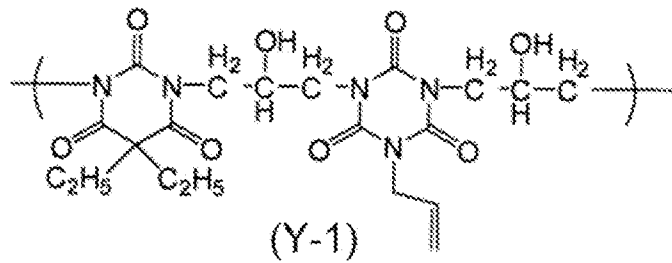
n_1 及び n_2 は、それぞれ、0又は1を表す。

X_2 は、前記式(Y2)、前記式(Y3)、又は前記式(Y0)を表す。

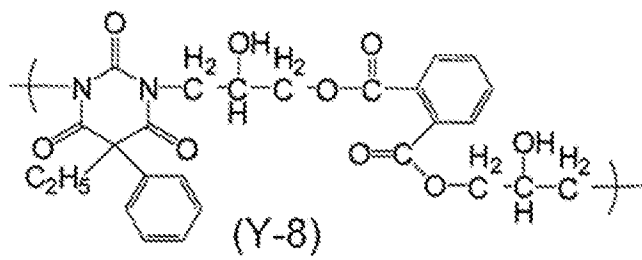
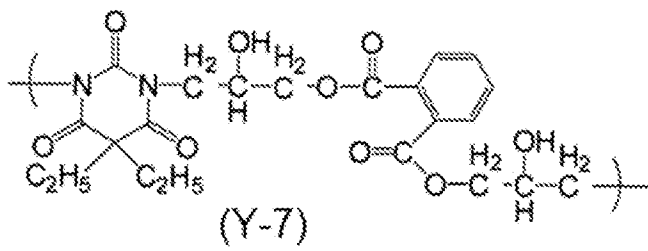
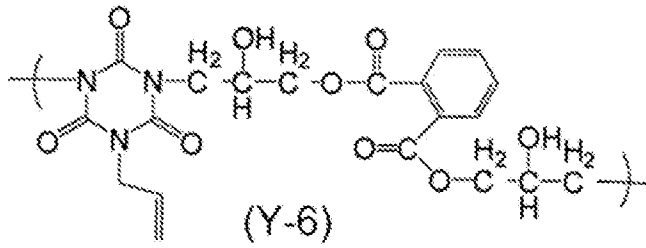
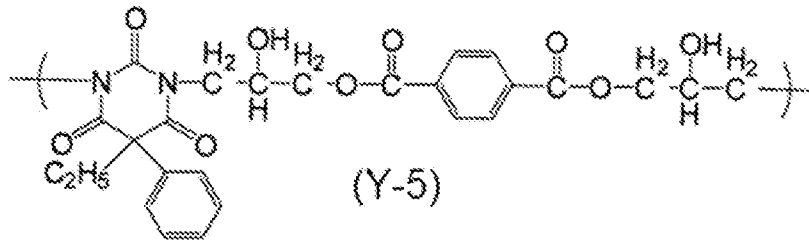
*は、結合手を表す。)

[0049] 式 (Y) で表される繰り返し単位としては、例えば、下記式 (Y-1) ~ (Y-20) で表される繰り返し単位が挙げられる。

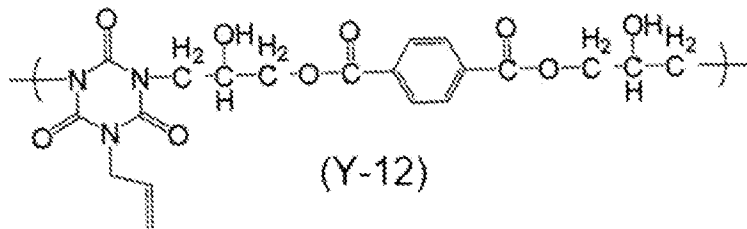
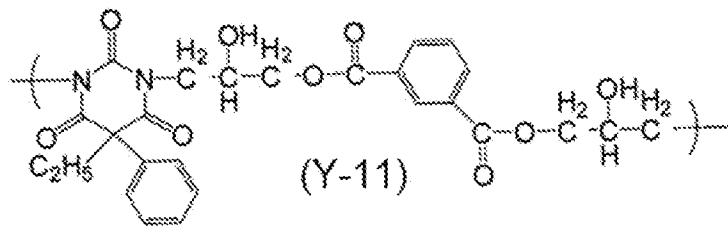
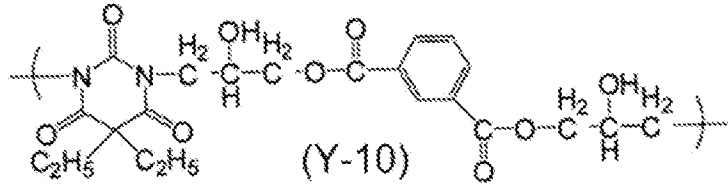
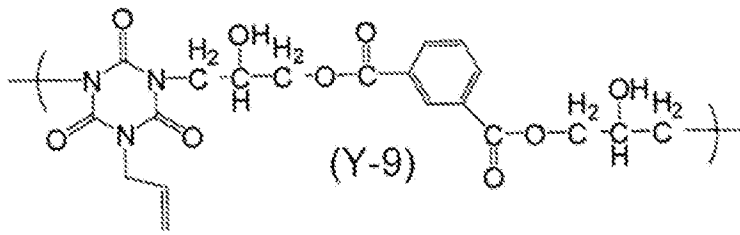
[化26]



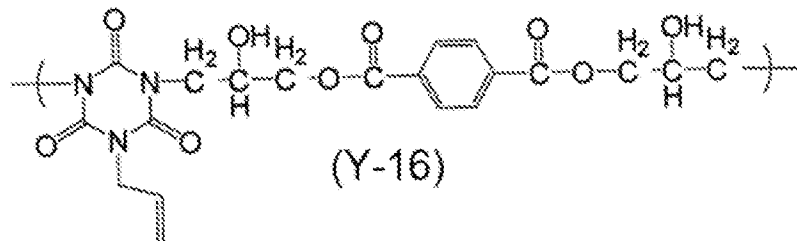
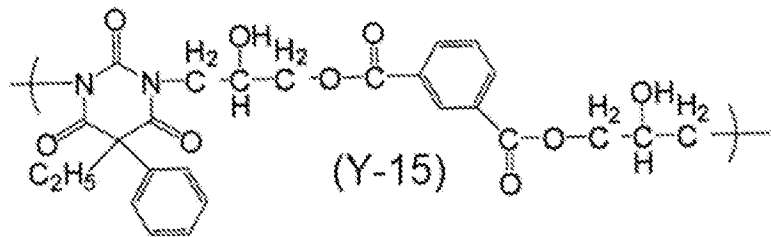
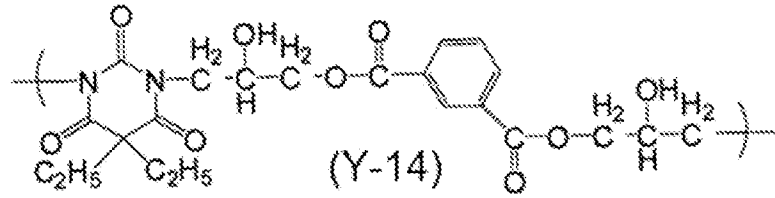
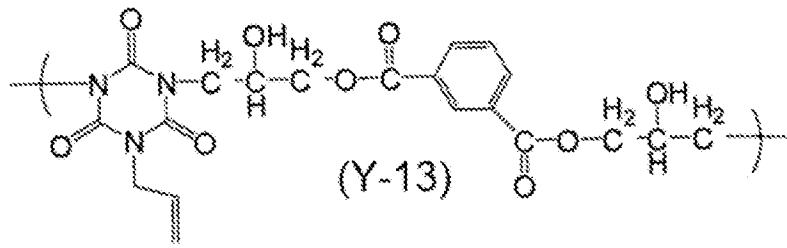
[化27]



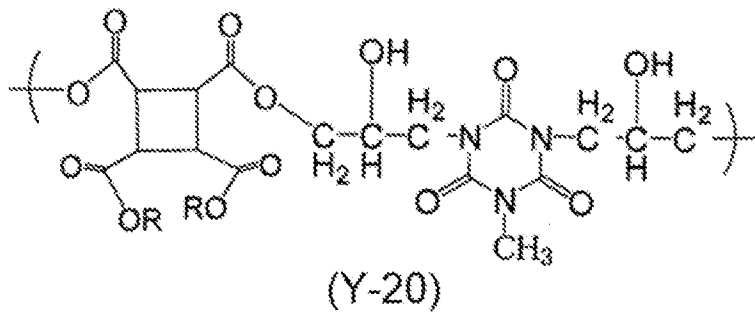
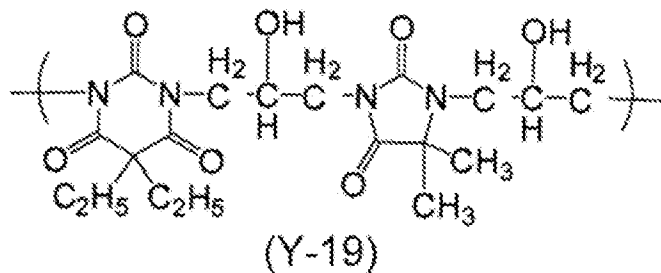
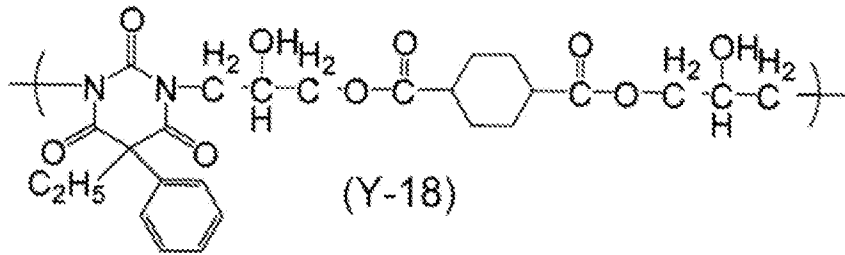
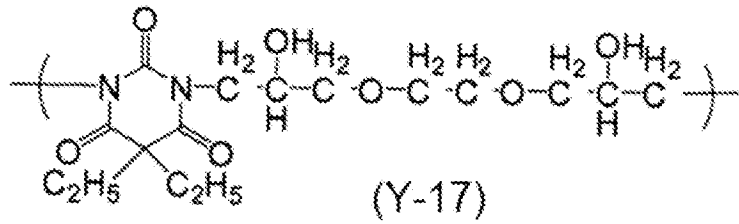
[化28]



[化29]



[化30]



[0050] 式 (Y-20) において、Rは、アルコール残基（アルコールのヒドロキシ基以外の有機基）であり、このRはアルキル基、エーテル基、又はそれらの組み合わせを示す。上記Rとしては例えば、アルキル基、アルコキシアルキル基等が例示される。

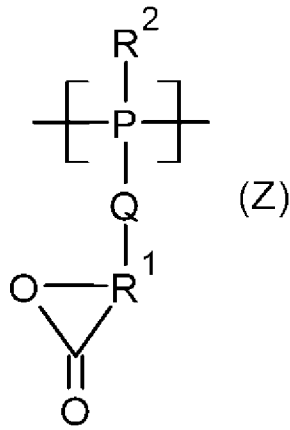
[0051] ポリマー (Y) としては、国際公開第2013/018802号パンフレットに記載のポリマーが挙げられる。国際公開第2013/018802号パンフレットの内容は、全てが明示されたと同程度に本明細書に組み込まれるものである。

[0052] ポリマー（Y）の重量平均分子量としては、特に制限されないが、1,000～30,000が好ましく、2,000～20,000がより好ましく、3,000～15,000が特に好ましい。

[0053] <<<ポリマー（Z）>>>

ポリマー（A1-2）は、下記式（Z）で表される繰り返し単位を有するポリマー（Z）であることが好ましい。

[化31]



（式（Z）中、Qは、2価の連結基を表す。

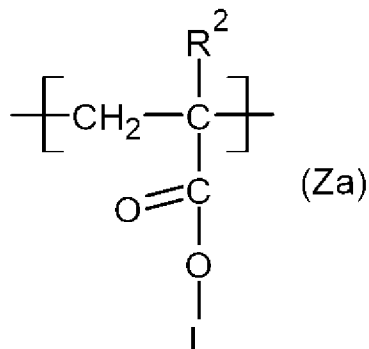
R¹は、置換若しくは非置換の炭素原子数3若しくは4の3価の炭化水素基を表す。

Pは、主鎖を構成する結合基を表す。

R²は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表す。）

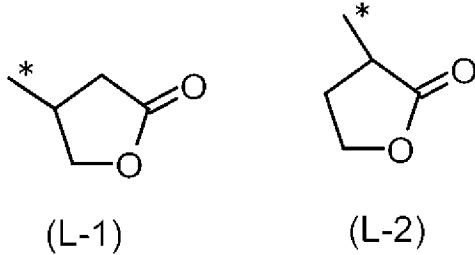
[0054] 式（Z）で表される繰り返し単位としては、下記式（Za）で表される繰り返し単位が好ましい。

[化32]



(式 (Z a) 中、 R^2 は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表す。
L は、下記式 (L-1) 又は式 (L-2) を表す。)

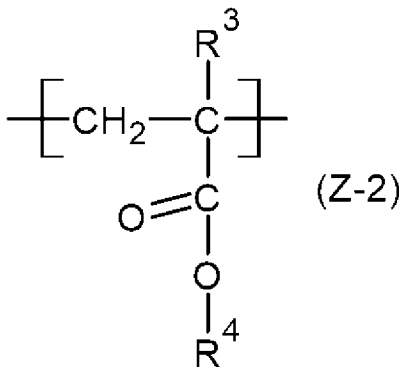
[化33]



(式 (L-1) 及び式 (L-2) 中、* は、結合手を表す。)

[0055] ポリマー (Z) は、下記式 (Z-2) で表される繰り返し単位を有していてもよい。

[化34]

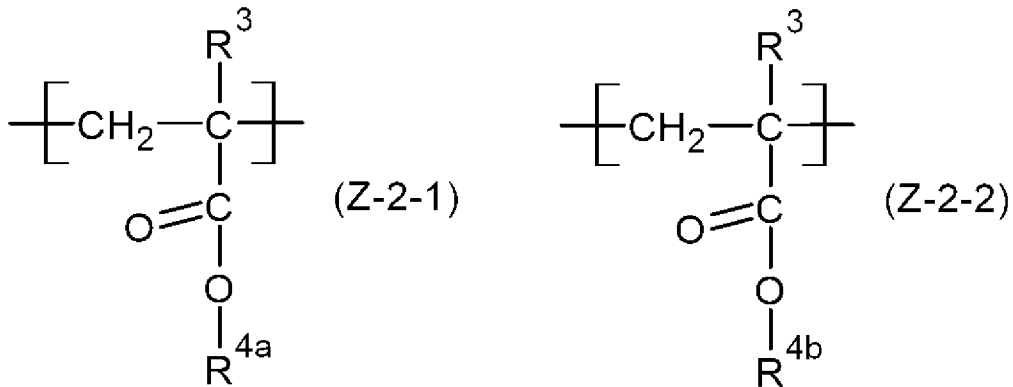


(式 (Z-2) 中、 R^3 は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表す。

R^4 は、水素原子、置換若しくは非置換の炭素原子数 1~10 のアルキル基、置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換の炭素環式芳香族基、又は置換若しくは非置換のヘテロ環式芳香族基を表す。)

[0056] 式 (Z-2) で表される繰り返し単位としては、例えば、下記式 (Z-2-1) で表される繰り返し単位、式 (Z-2-2) で表される繰り返し単位が挙げられる。

[化35]



(式 (Z-2-1) 及び式 (Z-2-2) 中、 R^3 は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表す。

R^{4a} は、ヒドロキシ基で置換された炭素原子数 1～4 のアルキル基を表す。

R^{4b} は、置換若しくは非置換の炭素環式芳香族基を表す。)

[0057] 式 (Z-2) 中の R^4 における置換若しくは非置換の炭素原子数 1～10 のアルキル基としては、例えば、炭素原子数 1～10 のアルキル基、ヒドロキシ基で置換された炭素原子数 1～4 のアルキル基などが挙げられる。

式 (Z-2) 中の R^4 及び式 (Z-2-2) 中の R^{4b} における置換若しくは非置換の炭素環式芳香族基としては、例えば、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基、アントリル基、アントリルメチル基などが挙げられる。

ヒドロキシ基で置換された炭素原子数 1～4 のアルキル基としては、例えば、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基などが挙げられる。

[0058] ポリマー (Z) は、他の繰り返し単位を有していてもよい。他の繰り返し単位を誘導するモノマーとしては、例えば、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などが挙げられる。

アクリルアミド類としては、例えば、アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、N-アリールアクリルアミド、N,N-ジアルキルアクリルア

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

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

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

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

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

クロトン酸エステル類としては、例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネート等のクロトン酸アルキルが挙げられる。

また、イタコン酸ジアルキル類、マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等が挙げられる。

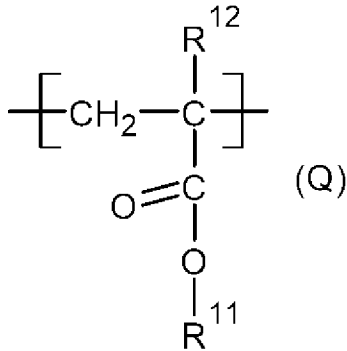
[0059] ポリマー（Z）としては、国際公開第03/017002号パンフレットに記載のポリマーが挙げられる。国際公開第03/017002号パンフレットの内容は、全てが明示されたと同程度に本明細書に組み込まれるものである。

[0060] ポリマー（Z）の重量平均分子量としては、特に制限されないが、10,000～200,000が好ましく、30,000～150,000がより好ましく、50,000～100,000が特に好ましい。

[0061] <<<ポリマー (Q) >>>

ポリマー (A) は、下記式 (Q) で表される繰り返し単位を有するポリマー (A2) であることが好ましい。

[化36]



(式 (Q) 中、R¹¹は、炭素原子数1～4のアルキル基を表す。

R¹²は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表す。)

[0062] ポリマー (A2) は、単独重合体であってもよいし、共重合体であってもよい。

[0063] ポリマー (A2) が単独重合体である場合、ポリマー (A2) としては、例えば、ポリメチルメタクリレートが好ましい。

[0064] ポリマー (A2) が共重合体である場合、ポリマー (A2) は、式 (Q) で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位として、式 (Z-2) で表される繰り返し単位を有していてもよい。

また、ポリマー (A2) が共重合体である場合、ポリマー (A2) は、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから誘導される繰り返し単位を有していてもよい。

[0065] ポリマー (Q) の重量平均分子量としては、特に制限されないが、1,000～30,000が好ましく、2,000～20,000がより好ましく、3,000～15,000が特に好ましい。

[0066] 有機膜形成用組成物におけるポリマー (A) の含有量としては、特に制限されないが、有機膜構成成分に対して、30質量%～100質量%が好まし

く、50質量%~100質量%がより好ましく、70質量%~100質量%が特に好ましい。

[0067] <<架橋剤>>

架橋剤としては、特に制限されない。

架橋剤は、ポリマー（A）とは異なる構造である。

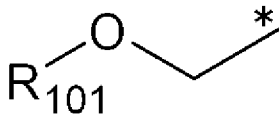
[0068] 架橋剤としては、アミノプラスト架橋剤、フェノプラスト架橋剤が好ましい。

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

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

[0069] 架橋剤としては、例えば、下記構造を2以上有する化合物が挙げられる。

[化37]

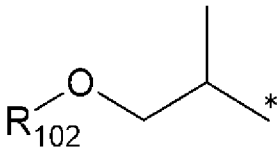


(構造中、 R_{101} は、水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基、又は炭素原子数2~6のアルコキシアルキル基を表す。*は、結合手を表す。)

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

[0070] 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38]



(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。)

[0071] 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。

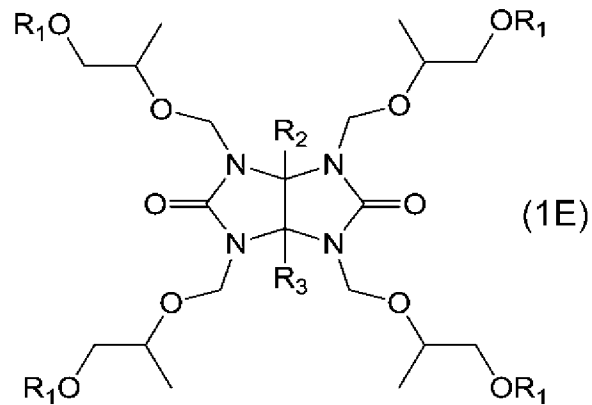
[0072] メラミン化合物としては、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの1乃至6個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1乃至6個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 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。

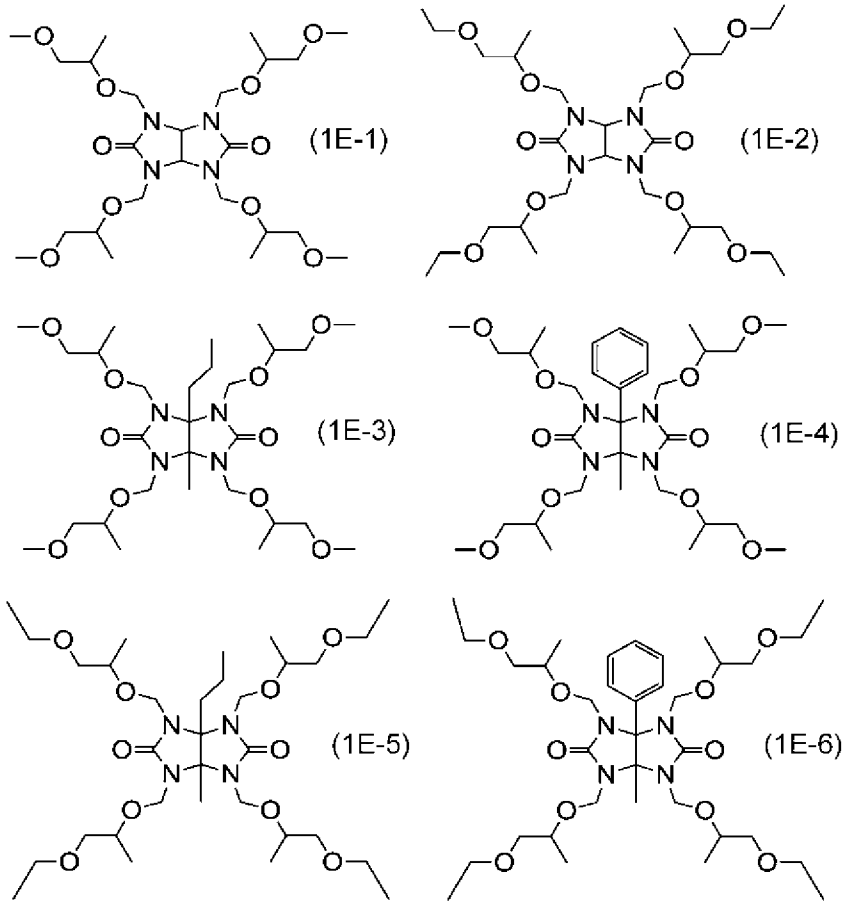
[化39]



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

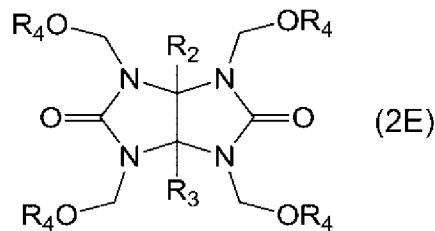
[0076] 前記式(1E)で表されるグリコールウリル誘導体として、例えば、下記式(1E-1)～式(1E-6)で表される化合物が挙げられる。

[化40]



[0077] 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。

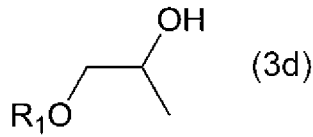
[0078] [化41]



(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。)

[0079]

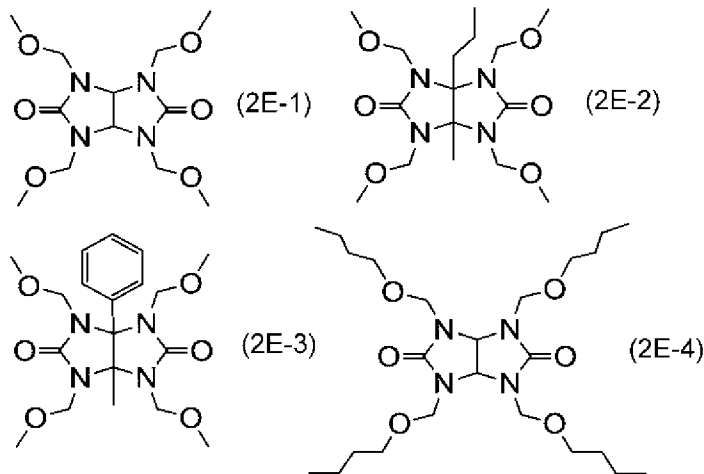
[化42]



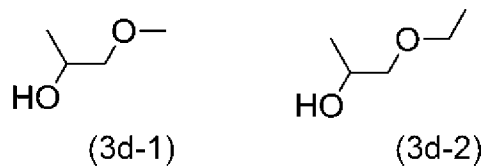
(式 (3 d) 中、R₁はメチル基又はエチル基を表す。)

[0080] 前記式 (2 E) 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 (2 E - 1) ~ 式 (2 E - 4) で表される化合物が挙げられる。さらに前記式 (3 d) で表される化合物として、例えば下記式 (3 d - 1) 及び式 (3 d - 2) で表される化合物が挙げられる。

[化43]



[化44]

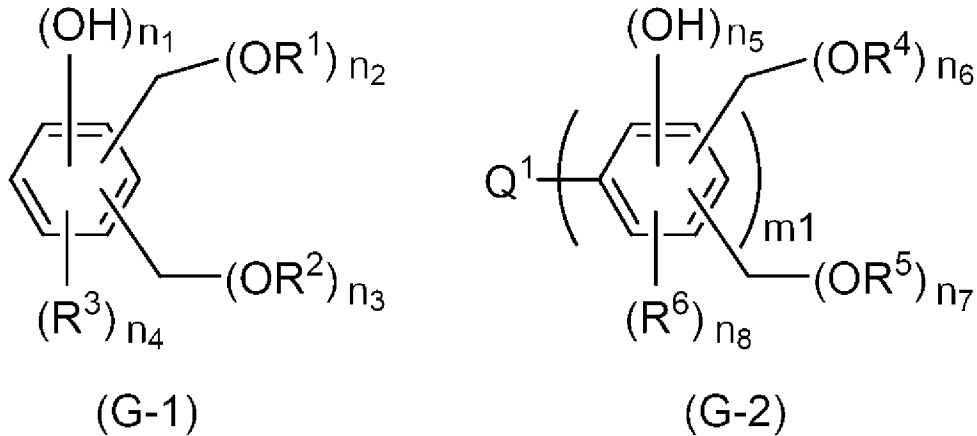


[0081] ウレア化合物としては、例えば、テトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1乃至4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。

[0082] フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物としては、例えば、下記式 (G

− 1) 又は式 (G-2) で表される化合物が挙げられる。

[化45]



(式 (G-1) 及び式 (G-2) 中、Q¹は単結合又はm₁ 個の有機基を示す。

R¹及びR⁴はそれぞれ炭素原子数2乃至10のアルキル基、又は炭素原子数1乃至10のアルコキシ基を有する炭素原子数2乃至10のアルキル基を示す。

R²及びR⁵はそれぞれ水素原子又はメチル基を示す。

R³及びR⁶はそれぞれ炭素原子数1乃至10のアルキル基、又は炭素原子数6乃至40のアリール基を示す。

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

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

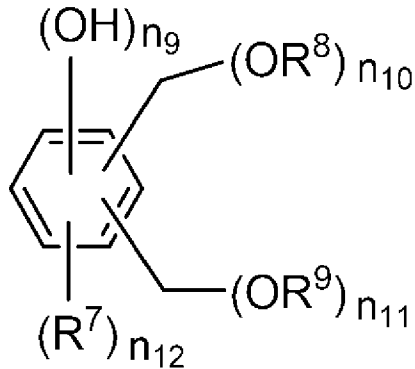
m₁は2乃至10の整数を示す。)

[0083] また、フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物としては、例えば、下記式 (G-3) 又は式 (G-4) で表される化合物が挙げられる。

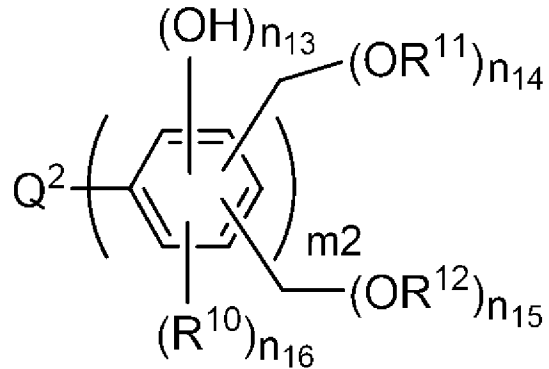
式 (G-1) 又は式 (G-2) で示される化合物は、下記式 (G-3) 又は式 (G-4) で示される化合物と、ヒドロキシル基含有エーテル化合物又

は炭素原子数2乃至10のアルコールとの反応によって得られるものであってよい。

[化46]



(G-3)



(G-4)

(式 (G-3) 及び式 (G-4) 中、 Q^2 は単結合又は m_2 価の有機を示す。

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。

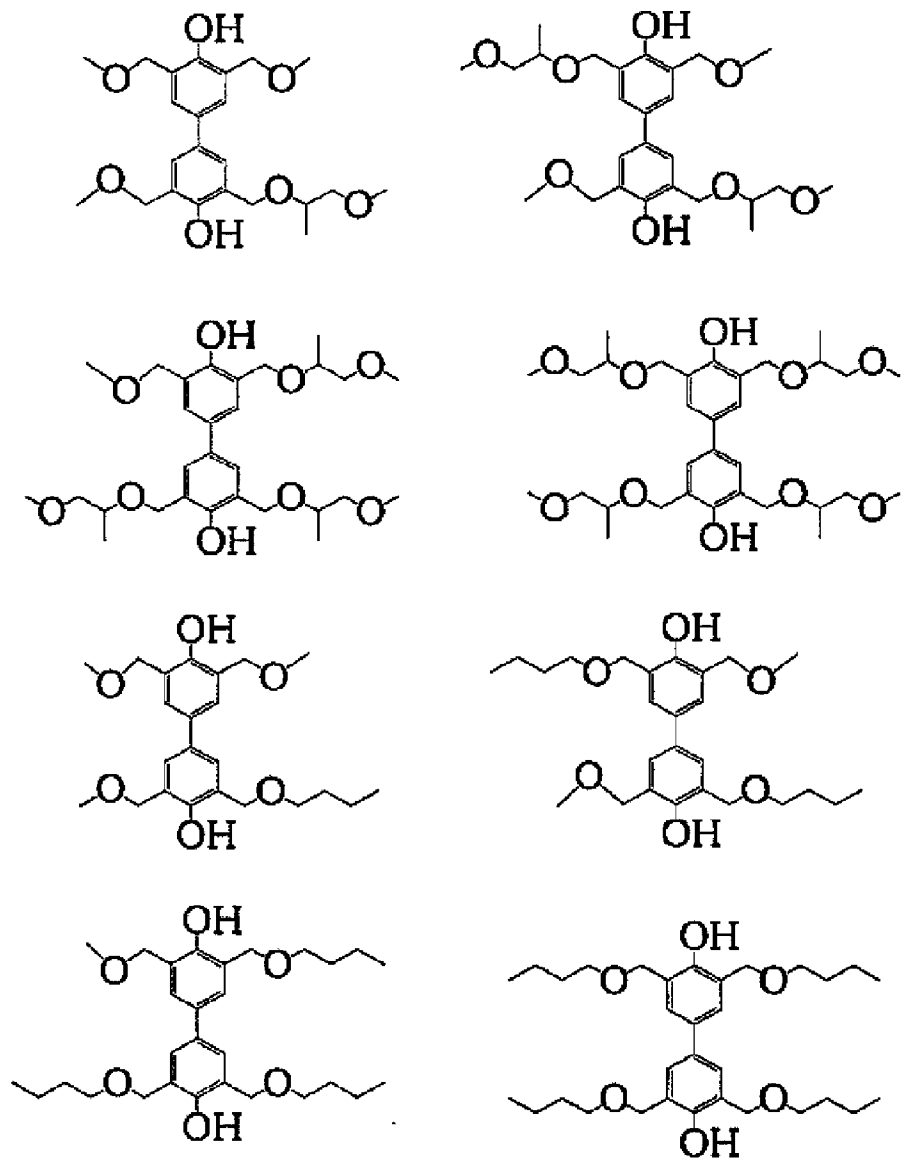
n_{13} は $1 \leq n_{13} \leq 3$ の整数、 n_{14} は $1 \leq n_{14} \leq 4$ の整数、 n_{15} は $0 \leq n_{15} \leq 3$ の整数、 n_{16} は $0 \leq n_{16} \leq 3$ の整数、 $2 \leq (n_{13} + n_{14} + n_{15} + n_{16}) \leq 5$ の整数を示す。

m_2 は2乃至10の整数を示す。))

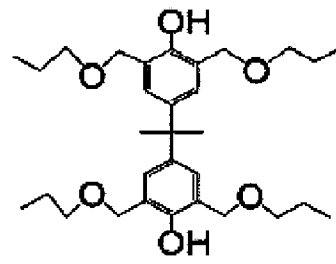
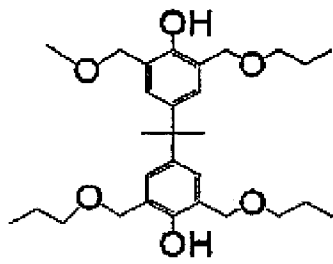
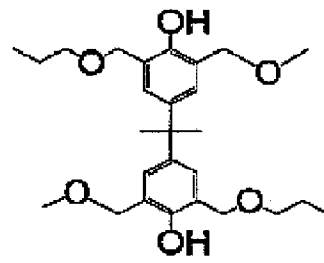
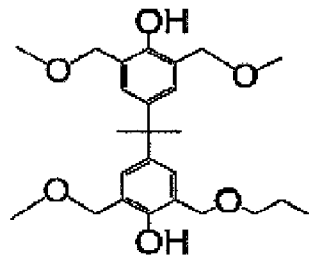
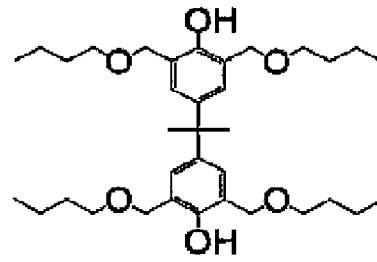
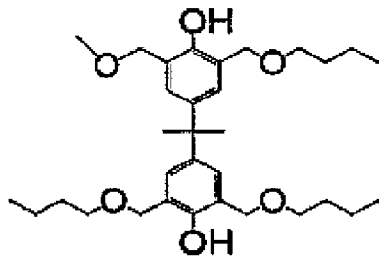
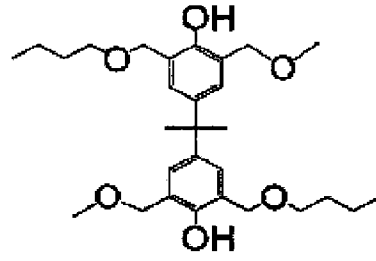
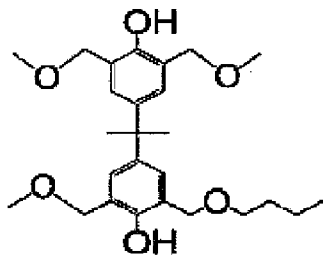
Q^2 における m_2 価の有機基としては、例えば、炭素原子数1~4の m_2 価の有機基が挙げられる。

[0084] 式 (G-1) 又は式 (G-2) で表される化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

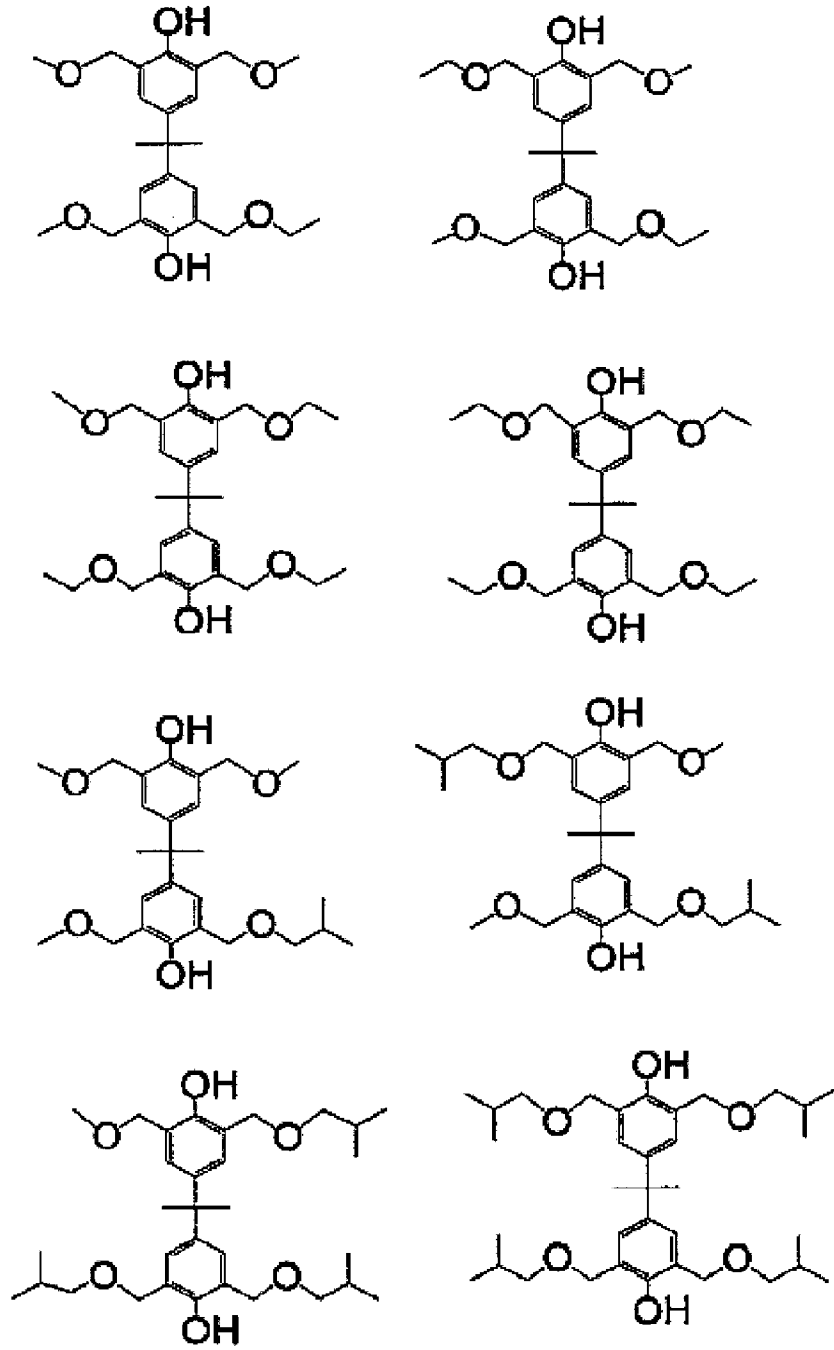
[化47]



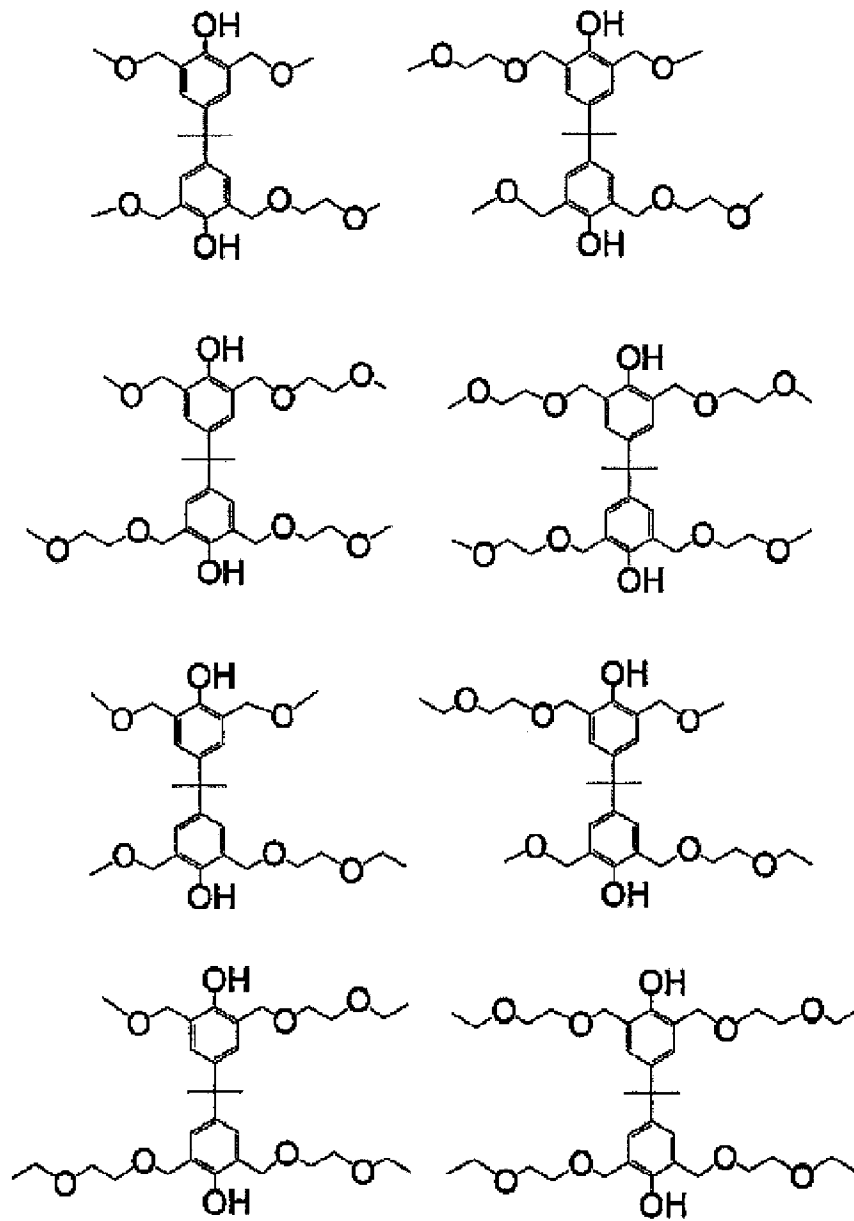
[化48]



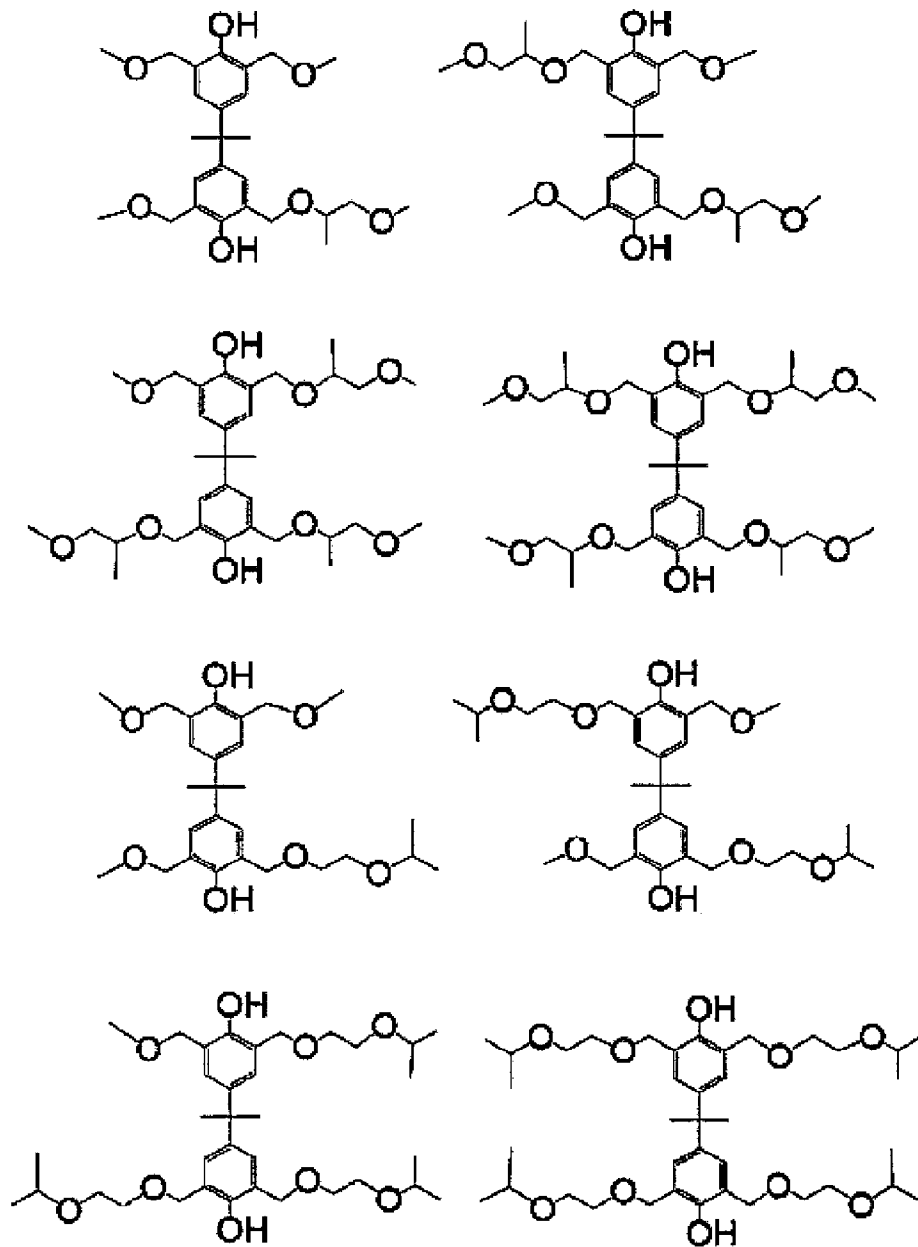
[化49]



[化50]

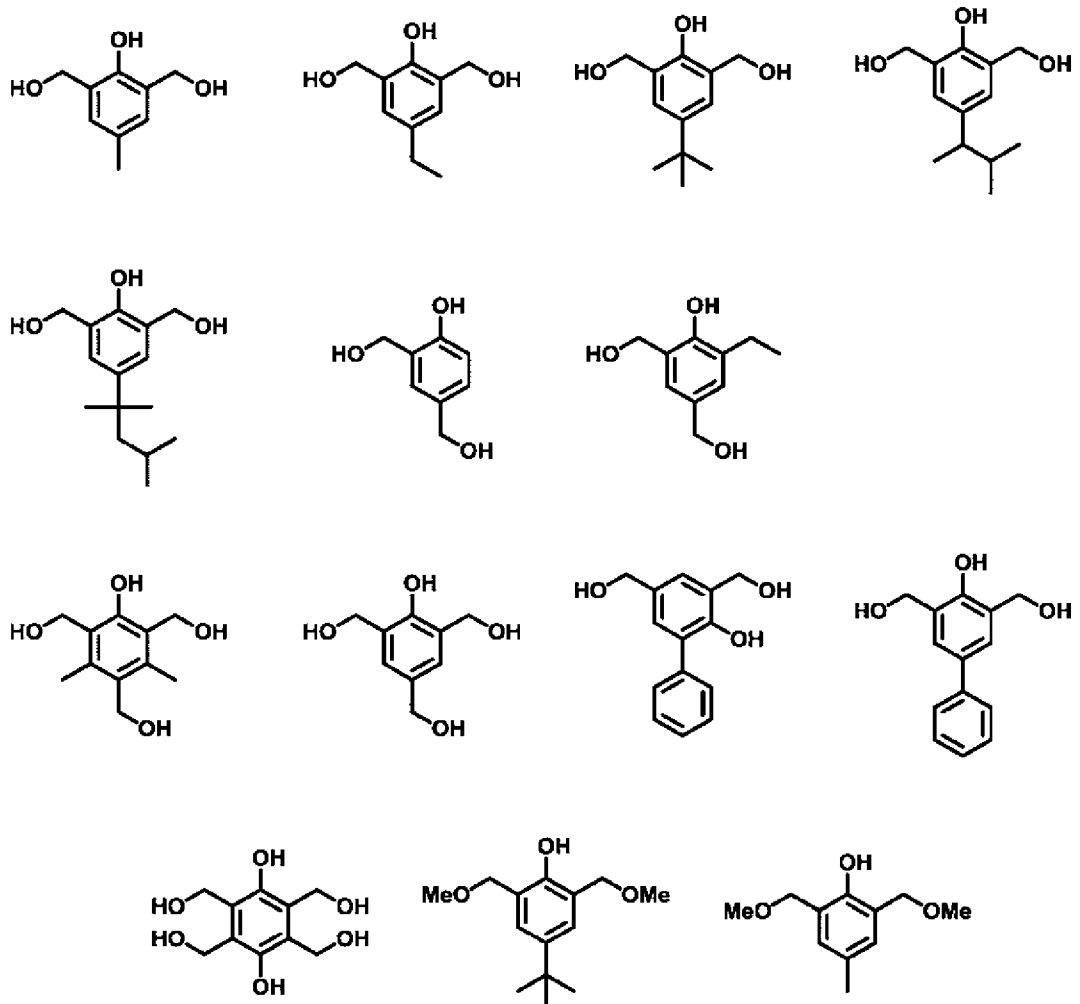


[化51]

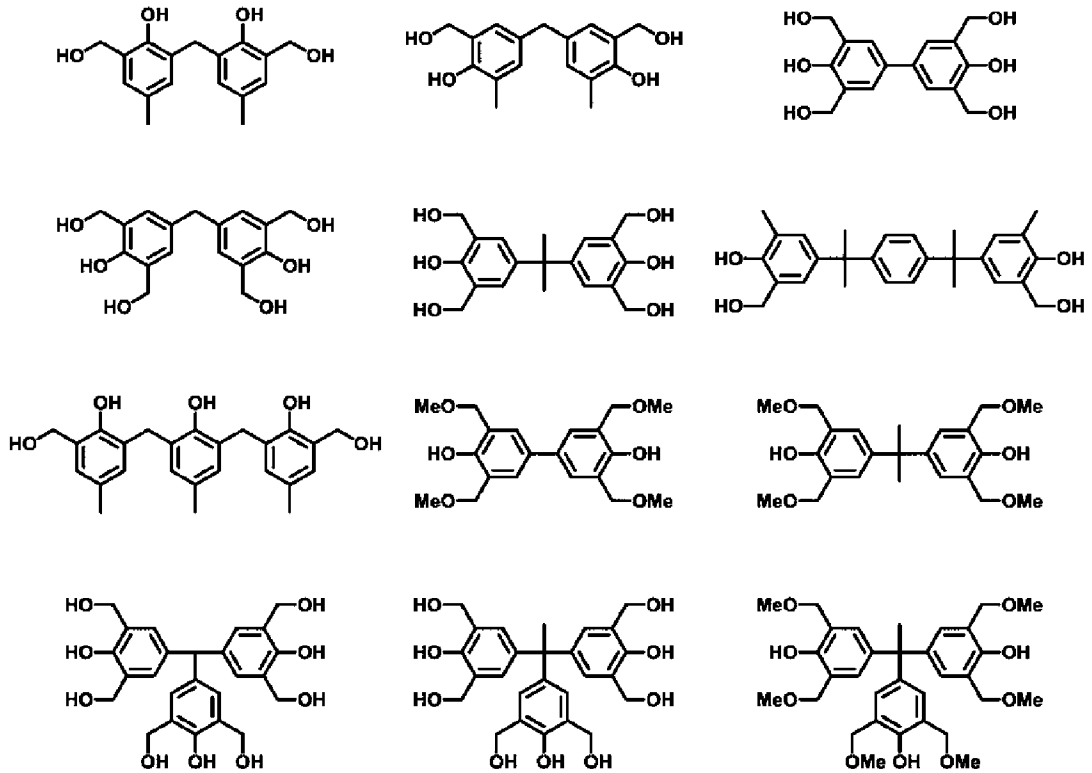


[0085] 式 (G-3) 又は式 (G-4) で表される化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[化52]



[化53]



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。

[0086] これらの中でも、グリコールウリル化合物が好ましく、具体的にはテトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1乃至4個がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1乃至4個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物が好ましく、テトラメトキシメチルグリコールウリルがより好ましい。

[0087] 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。

[0088] 有機膜形成用組成物が架橋剤を含有する場合、有機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、ポリマー（A）に対して、例えば1質量%～70質量%であり、好ましくは、5質量%～60質量%

である。

[0089] <<硬化触媒>>

有機膜形成用組成物に任意成分として含まれる有機膜構成成分としての硬化触媒は、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。

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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] スルホンイミド化合物としては、例えばN-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ノナフルオロノルマルブタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド及びN-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ナフタルイミド等が挙げられる。

[0093] ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、及びメチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン等が挙げられる。

[0094] 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で使用することができる。

[0095] 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。

[0096] <<その他の成分>>

有機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、有機膜構成成分として、さらに界面活性剤を添加することができる。

[0097] 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、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製、商品名）、メガファックF171、F173、R-30（DIC（株）製、商品名）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製、商品名）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（AGC（株）製、商品名）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。

これらの界面活性剤の配合量は、有機膜形成用組成物の全固形分に対して通常2.0質量%以下、好ましくは1.0質量%以下である。

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

[0098] <溶剤>

有機膜形成用組成物に使用される溶剤としては、特に制限はないが、一般的に半導体リソグラフィ工程用薬液に用いられる有機溶剤が好ましい。具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテ

ルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、4-メチル-2-ペンタノール、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、エトキシ酢酸エチル、酢酸2-ヒドロキシエチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、2-ヘプタノン、メトキシシクロペンタン、アニソール、 γ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、及びN,N-ジメチルアセトアミドが挙げられる。これらの溶剤は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0099] 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。

[0100] 溶剤は水を含まないことが好ましい。言い換えれば、有機膜形成用組成物は水を含まないことが好ましい。

有機膜形成用組成物における水の含有量としては、特に制限されないが、0質量%~10質量%が好ましく、0質量%~5質量%がより好ましく、0質量%~3質量%が特に好ましい。

[0101] 有機膜形成用組成物における溶剤の含有量としては、特に制限はないが、80質量%~99.99質量%が好ましく、85質量%~99.9質量%がより好ましく、90質量%~99質量%が特に好ましい。

言い換えれば、有機膜形成用組成物における有機膜構成成分の含有量としては、特に制限はないが、0.01質量%~20質量%が好ましく、0.1質量%~15質量%がより好ましく、1質量%~10質量%が特に好ましい。

[0102] (半導体素子の製造方法)

本発明の半導体素子の製造方法の一例は、照射工程と、レジストパターン形成工程と、有機膜形成工程と、有機膜除去工程とを含む。

半導体素子の製造方法の一例は、その他の工程を含んでいてもよい。

[0103] <照射工程>

照射工程は、金属含有レジスト膜に光又は電子線を照射する工程である。

[0104] 金属含有レジスト膜としては、特に限定されないが、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf、Al、及びCoの少なくともいずれかの元素を有することが好ましい。

[0105] 金属含有レジスト膜は、例えば、金属含有レジストから形成される。

金属含有レジストは、金属酸化物レジスト（メタルオキシドレジスト（MOR））とも呼ばれ、代表的には、スズ酸化物系レジストが挙げられる。

金属酸化物レジスト材料として、例えば、特開2019-113855号公報に記載の、金属炭素結合及び／又は金属カルボキシレート結合により有機配位子を有する金属オキソヒドロキソネットワークを含むコーティング組成物が挙げられる。

金属含有レジストの一例は、放射線感受性安定化配位子としてペルオキソ配位子を使用する。ペルオキソベースの金属オキソヒドロキソ化合物は、例えば、公表2019-532489号公報の段落〔0011〕に記載されている特許文献にその詳細が説明されている。当該特許文献としては、例えば、米国特許第9,176,377B2号明細書、米国特許出願公開第2013/0224652A1号明細書、米国特許第9,310,684B2号明細書、米国特許出願公開第2016/0116839A1号明細書、米国特許出願公開第15/291738号明細書が挙げられる。

金属含有レジストの他の一例は、特開2011-253185号公報、WO2015/026482、WO2016/065120、WO2017/066319、WO2017/156388、WO2018/031896、特開2020-122959号公報、特開2020-122960号公報、WO2019/099981、WO2019/199467、WO201

9/195522、WO2019/195522、WO2020/210660、WO2021/011367、及びWO2021/016229に記載の組成物が挙げられる。

これらの内容は、全てが明示されたと同程度に本明細書に組み込まれるものである。

[0106] 金属含有レジストから金属含有レジスト膜を形成する方法としては、特に制限されず、金属含有レジストである塗布型レジスト材料（金属含有レジスト膜形成用組成物）を塗布し焼成する方法が挙げられる。

[0107] また、金属含有レジスト膜は、蒸着によって形成されてもよい。蒸着による金属含有レジスト膜の形成方法としては、例えば、特開2017-116923号公報に記載の方法が挙げられる。特開2017-116923号公報の内容は、全てが明示されたと同程度に本明細書に組み込まれるものである。なお、特開2017-116923号公報においては、本発明における金属含有レジスト膜を、金属酸化物含有膜と称している。

[0108] 金属含有レジスト膜の膜厚は、例えば5nm~10,000nmであり、又は5nm~1,000nmであり、又は5nm~40nmである。

[0109] 金属含有レジスト膜は、例えば、基板、レジスト下層膜などの上に形成される。

[0110] 基板としては、例えば、精密集積回路素子の製造に使用される基板が挙げられる。そのような基板としては、例えば、酸化珪素膜、窒化珪素膜又は酸化窒化珪素膜で被覆されたシリコンウェハー等の半導体基板、窒化珪素基板、石英基板、ガラス基板（無アルカリガラス、低アルカリガラス、結晶化ガラスを含む。）、ITO（インジウムスズ酸化物）膜やIZO（インジウム亜鉛酸化物）膜が形成されたガラス基板、プラスチック（ポリイミド、PET等）基板、低誘電率材料（low-k材料）被覆基板、フレキシブル基板などが挙げられる。

[0111] レジスト下層膜としては、特に制限されず、例えば、公知のレジスト下層膜を用いることができる。レジスト下層膜としては、例えば、有機下層膜、

シリコン含有レジスト下層膜などが挙げられる。

[0112] レジスト膜は、基板の上に直接形成されてもよいし、レジスト下層膜が形成された基板のレジスト下層膜上に形成されてもよい。レジスト下層膜は、単層であってもよいし、複層であってもよい。例えば、基板とレジスト膜との間には、2層のレジスト下層膜が存在していてもよい。2層のレジスト下層膜としては、例えば、有機下層膜とシリコン含有レジスト下層膜との2層のレジスト下層膜が挙げられる。

[0113] レジスト下層膜の膜厚としては、例えば、10nm~1,000nmであり、又は20nm~500nmであり、又は50nm~300nmであり、又は100nm~200nm、又は10~150nmである。

[0114] 金属含有レジスト膜に照射される光又は電子線としては、例えば、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F₂エキシマレーザー（波長157nm）、EUV（波長13.5nm）、電子線が挙げられる。

[0115] 金属含有レジスト膜に照射される光又は電子線の照射量としては、特に限定されない。

[0116] 照射後、必要に応じて露光後加熱（post exposure bake）を行うこともできる。露光後加熱は、例えば、加熱温度70℃~250℃、加熱時間0.3分間~10分間から適宜選択された条件で行われる。

[0117] <レジストパターン形成工程>

レジストパターン形成工程は、光又は電子線が照射された金属含有レジスト膜に現像液を接触させ、レジストパターンを得る工程である。

[0118] 現像液として有機溶剤を用いることができ、光又は電子線の照射後に現像液（溶剤）によって現像が行われる。これにより、例えばネガ型金属含有レジスト膜が使用された場合は、露光されていない部分の金属含有レジスト膜が除去され、金属含有レジスト膜のパターンが形成される。

[0119] 現像液（有機溶剤）としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、メトキシ酢酸エチ

ル、エトキシ酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸ブチル、ギ酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート等を例として挙げるができる。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。現像の条件としては、温度は5℃～50℃、時間は10秒～600秒から適宜選択される。

[0120] 現像液による現像方法としては、例えば、スピンコートによるスピン現像が挙げられる。スピン現像の際の回転数としては、特に限定されないが、例えば、500rpm (rotations per minute)～1500rpmが挙げられる。スピン現像の時間としては、特に限定されないが、例えば、30秒間～120秒間が挙げられる。

[0121] レジストパターン形成工程において、現像は、現像液が接触しているレジストパターンが乾燥しないように行われる。

一般的に、レジストパターンの形成では、現像後に、現像液を除去するために乾燥が行われるが、本発明では、現像液の乾燥は行わない。現像液の乾燥を行うと、レジストパターン倒れが生じるためである。

例えば、現像がスピン現像で行われる場合、一般的には、スピン現像の後に、スピンドライが行われるが、本発明では、スピンドライは行われない。スピン現像の後に、スピンドライを行うことなく、有機膜形成工程が行われる。

なお、一般的に、スピンドライの際の回転数としては、特に限定されないが、例えば、2000rpm～3000rpmが挙げられる。スピンドライの時間としては、特に限定されないが、例えば、10秒間～90秒間が挙げられる。

[0122] <有機膜形成工程>

有機膜形成工程は、現像液が接触しているレジストパターンを乾燥させることなく、レジストパターンの上に、本発明の有機膜形成用組成物を塗布し、レジストパターンの間に有機膜を形成する工程である。

[0123] 有機膜の形成方法としては、特に限定されないが、例えば、スピンコートが挙げられる。スピンコートの際の回転数としては、特に限定されないが、例えば、500rpm～1500rpmが挙げられる。スピンコートの時間としては、特に限定されないが、例えば、30秒間～120秒間が挙げられ

る。

[0124] 有機膜形成工程によって形成される有機膜は、レジストパターンの間のみ形成されていてもよい。また、有機膜は、レジストパターンに加えて、レジストパターンの上に形成されていてもよい。

[0125] 形成される有機膜の膜厚としては、特に制限されず、例えば、金属含有レジスト膜の膜厚に応じて適切な膜厚に設定される。有機膜の膜厚は、例えば、金属含有レジスト膜の膜厚に対して0.5～1.5倍の範囲の膜厚である。

[0126] <有機膜除去工程>

有機膜除去工程としては、有機膜を除去可能であれば、特に限定されない。

有機膜の除去の方法としては、例えば、ドライエッチング、ウェットエッチング（例えば、酸性液による分解除去）、放射線エッチング、高温焼成、溶媒を用いた溶解除去、オゾン処理などが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせで行うことができる。

高温焼成における温度としては、例えば、200℃～300℃が挙げられる。高温焼成における焼成時間としては、例えば、1分以上が挙げられる。高温焼成における雰囲気としては、例えば、大気雰囲気が挙げられる。

溶媒を用いた溶解除去に用いる溶媒としては、例えば、前述のレジストパターン形成工程に用いる現像液（有機溶剤）の説明で挙げた有機溶剤が挙げられる。

[0127] ドライエッチングに使用されるガスとしては、例えば、テトラフルオロメタン（ CF_4 ）、パーフルオロシクロブタン（ C_4F_8 ）、パーフルオロプロパン（ C_3F_8 ）、トリフルオロメタン、一酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、六フッ化硫黄、ジフルオロメタン、三フッ化窒素、三フッ化塩素、塩素、トリクロロボラン、ジクロロボランなどが挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0128] 放射線エッチングは、例えば、酸素存在下（例えば、大気下）、あるいは

不活性ガス存在下（例えば、窒素）で紫外線を照射することにより行われる。

放射線エッチングでは、紫外線によって有機膜が分解し除去される。

あるいは放射線エッチングでは、紫外線（例えば、100nm～400nm、185nmの紫外線）の照射によってオゾンが発生する。更に、紫外線（例えば、254nm）がオゾンに吸収されると、活性酸素が発生する。そして、活性酸素によって有機膜が分解される。その結果、有機膜が除去される。

[0129] 有機膜除去工程では、有機膜が、選択的に除去されることが好ましい。その点で、有機膜を除去する際の有機膜のエッチング速度（エッチレート）は、金属含有レジスト膜のエッチング速度の2倍以上が好ましく、10倍以上がより好ましく、20倍以上が特に好ましい。エッチング速度の上限値としては、特に制限されないが、例えば、有機膜を除去する際の有機膜のエッチング速度は、金属含有レジスト膜のエッチング速度の100倍以下である。

[0130] 半導体素子の製造方法の一例では、このようにして形成された金属含有レジスト膜（上層）のレジストパターンを保護膜としてレジスト下層膜（中間層）の除去を行い、次いでパターン化された金属含有レジスト膜とパターン化されたレジスト下層膜（中間層）からなる膜を保護膜として、有機下層膜（下層）の除去を行う。そして最後に、パターン化されたレジスト下層膜（中間層）及び、パターン化された有機下層膜（下層）を保護膜として、基板の加工を行う。

[0131] 金属含有レジスト膜（上層）のパターンを保護膜として行われるレジスト下層膜（中間層）の除去（パターン化）はドライエッチングによって行われ、テトラフルオロメタン（ CF_4 ）、パーフルオロシクロブタン（ C_4F_8 ）、パーフルオロプロパン（ C_3F_8 ）、トリフルオロメタン、一酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、六フッ化硫黄、ジフルオロメタン、三フッ化窒素、三フッ化塩素、塩素、トリクロロボラン及びジクロロボラン等のガスを使用することができる。

なおレジスト下層膜のドライエッチングには、ハロゲン系ガスを使用することが好ましい。ハロゲン系ガスによるドライエッチングでは、基本的に金属含有レジスト膜は除去されにくい。それに対し、ケイ素原子を多く含むレジスト下層膜はハロゲン系ガスによって速やかに除去される。そのため、該レジスト下層膜のドライエッチングに伴う金属含有レジスト膜の膜厚の減少を抑えることができる。そして、その結果、金属含有レジスト膜を薄膜で使用する事が可能となる。従って、レジスト下層膜のドライエッチングはフッ素系ガスによることが好ましく、フッ素系ガスとしては、例えば、テトラフルオロメタン (CF_4)、パーフルオロシクロブタン (C_4F_8)、パーフルオロプロパン (C_3F_8)、トリフルオロメタン、ジフルオロメタン (CH_2F_2) 等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0132] 基板とレジスト下層膜の間に有機下層膜を有している場合、次いで（残存している場合にはパターン化された金属含有レジスト膜（上層）と）パターン化されたレジスト下層膜（中間層）からなる膜を保護膜として行われる有機下層膜（下層）の除去（パターン化）は、酸素系ガス（酸素ガス、酸素／硫化カルボニル (COS) 混合ガス等）によるドライエッチングによって行われることが好ましい。これは、ケイ素原子を多く含む本発明のレジスト下層膜は、酸素系ガスによるドライエッチングでは除去されにくいことによる。

[0133] その後、パターン化されたレジスト下層膜（中間層）、及び所望によりパターン化された有機下層膜（下層）を保護膜として行われる（半導体）基板の加工（パターン化）は、フッ素系ガスによるドライエッチングによって行われることが好ましい。

フッ素系ガスとしては、例えば、テトラフルオロメタン (CF_4)、パーフルオロシクロブタン (C_4F_8)、パーフルオロプロパン (C_3F_8)、トリフルオロメタン、及びジフルオロメタン (CH_2F_2) 等が挙げられる。

[0134] 有機下層膜の除去（パターン化）後、又は、基板の加工（パターン化）後、レジスト下層膜の除去が行われ得る。レジスト下層膜の除去は、ドライエ

ツチング又はウェットエッチング（湿式法）により実施され得る。

レジスト下層膜のドライエッチングは、パターン化において挙げたようにフッ素系ガスによることが好ましく、例えば、テトラフルオロメタン（ CF_4 ）、パーフルオロシクロブタン（ C_4F_8 ）、パーフルオロプロパン（ C_3F_8 ）、トリフルオロメタン、ジフルオロメタン（ CH_2F_2 ）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0135] レジスト下層膜のウェットエッチングに使用される薬液としては、希フッ酸（フッ化水素酸）、バッファードフッ酸（ HF と NH_4F の混合溶液）、塩酸と過酸化水素を含有する水溶液（ $\text{SC}-2$ 薬液）、硫酸と過酸化水素を含有する水溶液（ SPM 薬液）、弗酸と過酸化水素を含有する水溶液（ FPM 薬液）や、アンモニアと過酸化水素を含有する水溶液（ $\text{SC}-1$ 薬液）等のアルカリ性溶液が挙げられる。またアルカリ性溶液としては、前述のアンモニアと過酸化水素水と水の混合によるアンモニア過水（ $\text{SC}-1$ 薬液）のほか、アンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ TMAH ）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、コリンヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、 DBU （ジアザビシクロンデセン）、 DBN （ジアザビシクロノネン）、ヒドロキシルアミン、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムヒドロキシド、1-プロピル-1-メチルピロリジニウムヒドロキシド、1-ブチル-1-メチルピペリジニウムヒドロキシド、1-プロピル-1-メチルピペリジニウムヒドロキシド、メピクアトヒドロキシド、トリメチルスルホニウムヒドロキシド、ヒドラジン類、エチレンジアミン類、又はグアニジンを含む1～99質量%含有する水溶液を挙げることができる。これら薬液は混合して用いることもできる。

[0136] またレジスト下層膜の上層には、金属含有レジスト膜の形成前に有機系の反射防止膜を形成することができる。そこで使用される反射防止膜組成物としては特に制限はなく、例えば、これまでリソグラフィープロセスにおいて

慣用されているものの中から任意に選択して使用することができ、また、慣用されている方法、例えば、スピナー、コーターによる塗布及び焼成によって反射防止膜の形成を行うことができる。

[0137] また、シリコン含有レジスト下層膜を形成するためのシリコン含有レジスト下層膜形成用組成物が塗布される基板は、その表面にCVD法などで形成された有機系又は無機系の反射防止膜を有するものであってもよく、その上にレジスト下層膜を形成することもできる。基板上に有機下層膜を形成した後、この上にシリコン含有レジスト下層膜を形成する場合も、用いる基板は、その表面にCVD法などで形成された有機系又は無機系の反射防止膜を有するものであってもよい。

[0138] シリコン含有レジスト下層膜形成用組成物より形成されるレジスト下層膜はまた、リソグラフィプロセスにおいて使用される光の波長によっては、その光に対する吸収を有することがある。そして、そのような場合には、基板からの反射光を防止する効果を有する反射防止膜として機能することができる。

さらにレジスト下層膜は、基板と金属含有レジスト膜との相互作用を防止するための層、金属含有レジスト膜に用いられる材料又は金属含有レジスト膜への露光時に生成する物質の基板への悪作用を防ぐ機能を有する層、加熱焼成時に基板から生成する物質の金属含有レジスト膜への拡散を防ぐ機能を有する層、及び半導体基板誘電体層による金属含有レジスト膜のポイズニング効果を減少させるためのバリア層等として使用することも可能である。

[0139] <他の実施形態>

本発明の半導体素子の製造方法の他の一例では、有機膜形成用組成物が現像液を兼ねていてもよい。その場合、半導体素子の製造方法の他の一例は、照射工程と、レジストパターン及び有機膜形成工程と、有機膜除去工程とを含む。

[0140] 照射工程としては、前述の照射工程が挙げられる。

有機膜除去工程としては、前述の有機膜除去工程が挙げられる。

[0141] レジストパターン及び有機膜形成工程は、前述のレジストパターン形成工程及び有機膜形成工程に代わる工程である。

レジストパターン及び有機膜形成工程では、光又は電子線が照射された金属含有レジスト膜の上に、本発明の有機膜形成用組成物を塗布し、金属含有レジスト膜を現像して、レジストパターンを得るとともに、レジストパターンの間に有機膜を形成する。

そのため、この例では、現像液を用いない。

[0142] 有機膜形成用組成物は、例えば、未露光の金属含有レジスト膜を溶解可能な溶剤を含有する。

有機膜形成用組成物の塗布は、例えば、スピコートにより行われる。スピコートの際の回転数としては、特に限定されないが、例えば、500 rpm～1500 rpmが挙げられる。スピコートの時間としては、特に限定されないが、例えば、30秒間～120秒間が挙げられる。

[0143] (金属含有レジストパターン付基板、金属含有レジストパターン付基板の製造方法)

本発明の金属含有レジストパターン付基板は、金属含有レジストパターン上に、本発明の有機膜形成用組成物を塗布して、金属含有レジストパターンの間に有機膜が埋め込まれた金属含有レジストパターン付基板である。

本発明の金属含有レジストパターン付基板の製造方法は、金属含有レジストパターン上に、本発明の有機膜形成用組成物を塗布し、金属含有レジストパターンの間に有機膜を埋め込む工程を含む。

[0144] 金属含有レジストパターンは、金属含有レジスト膜から形成されるレジストパターンである。

金属含有レジストパターンは、例えば、前述の<照射工程>及び<レジストパターン形成工程>により形成することができる。

有機膜の形成方法としては、例えば、前述の<有機膜形成工程>で挙げた塗布方法などが挙げられる。

金属含有レジストパターンは、例えば、基板上、レジスト下層膜上などに

形成されている。

[0145] 以下に、半導体素子の製造方法の一実施形態を、図を用いて説明する。

図1A～図1Eは、半導体素子の製造方法の一実施形態を説明するための断面模式図である。この実施形態は、照射工程と、レジストパターン形成工程と、有機膜形成工程と、有機膜除去工程とを含む。

まず、基板1を用意する(図1A)。基板1上には、有機下層膜2、シリコン含有レジスト下層膜3、及び金属含有レジスト膜4がこの順で積層されている。

次に、金属含有レジスト膜4に、マスク10を介して光Lを照射する(図1B)。光Lは、例えば、EUV光である。また、光Lに代えて電子線を照射してもよい。

次に、光Lが照射された金属含有レジスト膜に現像液を接触させ、レジストパターン4Aを得る(図1C)。現像はスピン現像により行われる。このときスピンドライは行われぬ。

次に、スピンドライを行うことなく、レジストパターン4Aの上に、本発明の有機膜形成用組成物を塗布し、レジストパターン4Aの間に有機膜5を形成する(図1D)。なお、図1Dに示すように、有機膜5は、レジストパターン4Aの上にも形成されていてもよい。

次に、有機膜5をエッチングにより除去する(図1E)。

そうすることにより、パターン倒れが抑制されたレジストパターンを得ることができる。

[0146] なお、レジストパターン4Aの間の有機膜5は、図2に示すように、レジストパターン4Aの間のみ存在し、レジストパターン4Aの上には存在していなくてもよい。

[0147] 以下に、半導体素子の製造方法の他の一実施形態を、図を用いて説明する。

図3A～図3Dは、半導体素子の製造方法の一実施形態を説明するための断面模式図である。この実施形態は、照射工程と、レジストパターン及び有

機膜形成工程と、有機膜除去工程とを含む。そして、有機膜形成用組成物が、現像液を兼ねる。

まず、基板1を用意する(図3A)。基板1上には、有機下層膜2、シリコン含有レジスト下層膜3、及び金属含有レジスト膜4がこの順で積層されている。

次に、金属含有レジスト膜4に、マスク10を介して光Lを照射する(図3B)。光Lは、例えば、EUV光である。また、光Lに代えて電子線を照射してもよい。

次に、光Lが照射された金属含有レジスト膜4の上に、本発明の有機膜形成用組成物を塗布し、金属含有レジスト膜4を現像して、レジストパターン4Aを得るとともに、レジストパターン4Aの間に有機膜5を形成する(図3C)。塗布はスピコートにより行われる。

次に、有機膜5をエッチングにより除去する(図3D)。

そうすることにより、パターン倒れが抑制されたレジストパターンを得ることができる。

実施例

[0148] 以下、合成例及び実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例のみに限定されるものではない。

[0149] なお実施例において、試料の物性の分析に使用した装置及び条件は、以下のとおりである。

(1) 分子量測定

本発明で用いる分子量は、GPC分析によるポリスチレン換算で得られる分子量である。GPCの測定条件は、以下のとおりである。

- ・ GPC装置：商品名HLC-8220GPC (東ソー株式会社製)
- ・ GPCカラム：商品名Shodex (登録商標) KF803L、KF802、KF801 (昭和電工株式会社製)
- ・ カラム温度：40℃
- ・ 溶離液 (溶出溶媒)：テトラヒドロフラン

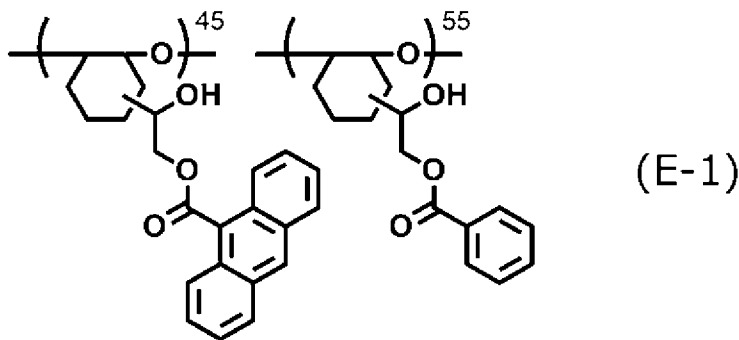
- ・流量（流速）：1.0 mL/min
- ・標準試料：ポリスチレン（昭和電工株式会社製）

[0150] [1] ポリマーの合成

(合成例1)

ニ口フラスコに商品名EHPE3150（ダイセル化学工業（株）製）40.0gと9-アントラセンカルボン酸20.3gと安息香酸13.7gをプロピレングリコールモノメチルエーテル302.0gに溶解させた後、ベンジルトリエチルアンモニウム1.5gを加え24時間還流し反応させた。得られた溶液に陰イオン交換樹脂11g、及び陽イオン交換樹脂11gを加えて室温で4時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離し式（E-1）のポリマーの溶液を得た。得られた樹脂は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4,100であった。

[0151] [化54]



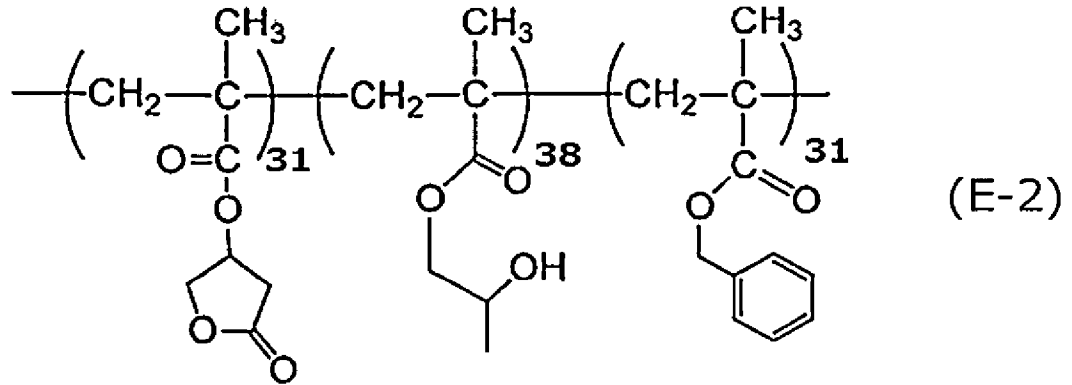
[0152] (合成例2)

ブチロラクトンメタクリレート6.6g（0.039モル）、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート6.6g（0.046モル）およびベンジルメタクリレート6.8g（0.039モル）をフラスコ内のテトラヒドロフラン64.4gに溶解させた後、フラスコ内を窒素にて置換し還流温度まで昇温した。還流開始後テトラヒドロフラン10gに溶解したアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.2gを窒素加圧下添加し、24時間反応させた。反応溶液は冷却後、ジエチルエーテルに投入し、ポリマーを再沈殿、加熱乾燥して式（E-2）のポリマーを得た。得られたポリマーは重合度490

、重量平均分子量Mw 80000（ポリスチレン換算）、収率90%であった。

得られたポリマー1.5gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル48.5gに溶解し、ポリマー溶液を得た。

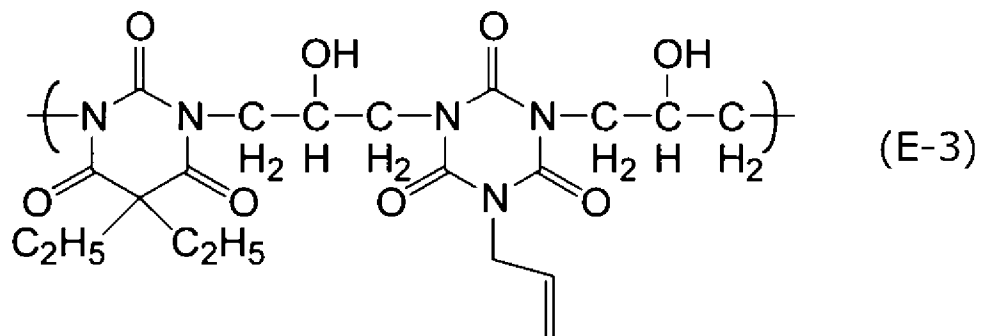
[0153] [化55]



[0154] (合成例3)

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸（四国化成工業（株）製）100g、5,5-ジエチルバルビツール酸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をプロピレングリコールモノメチルエーテル682gに溶解させた後、130℃で24時間反応させ式（E-3）の構造を繰り返しの単位構造とするポリマーを含む溶液を得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は6800であった。

[0155] [化56]

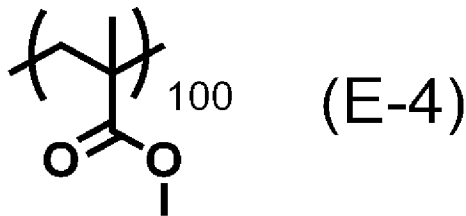


[0156] (合成例4)

温度計、冷却管、滴下装置及び攪拌装置を備えた反応容器にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート30.00gを仕込み、窒素雰囲気下で80℃に昇温した。また、別容器にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート42.00gに、メチルメタクリレート（東京化成工業（株）製品）15.46g、及びアゾビス（イソ酪酸）ジメチル（富士フィルム和光純薬（株）製品）2.53gを溶解させて滴下容器に仕込み、窒素雰囲気下で上記反応容器に30分かけて滴下した。

窒素雰囲気下、80℃で24時間攪拌後、メチルメタクリレートのポリマーを含む溶液を得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、重量平均分子量Mwは6300であった。なお、得られたポリマーは下記式（E-4）で表すことができる。

[0157] [化57]



[0158] [2-1] O₂エッチング速度の測定

O₂エッチング速度の測定に用いたエッチャー及びエッチングガスは以下のものを用いた。

エッチャー：RIE-10NR（サムコ製）

エッチングガス：O₂ガス

合成例1～4で得られたポリマー溶液を、それぞれ、スピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で250℃1分間加熱し、膜厚50nmの塗膜を形成した。

同様にスズ酸化物系レジスト組成物をスピナーを用い、シリコンウェハー上にレジスト膜を形成（膜厚22nm）した。

ポリマー溶液から得られた塗膜及びスズ酸化物系レジスト組成物から得られたレジスト膜のそれぞれについて、エッチングガスとしてO₂ガスを使用し

てドライエッチング速度を測定した。合成例1～4で得られたポリマー溶液から調製された塗膜のドライエッチング速度とスズ酸化物系レジスト組成物から得られたレジスト膜のドライエッチング速度との比較を行った。

得られた結果を表1に示す。なお、表1のエッチレートは、スズ酸化物系レジスト組成物から得られるレジスト膜のエッチレートを1とした場合のエッチレートである。

[0159] [表1]

	酸素系がスエッチレート (対スズ酸化物系レジスト)
合成例1	27.6
合成例2	58.3
合成例3	46.8
合成例4	62.4

[0160] [2-2] UV/O₃エッチング速度の測定

UV/O₃エッチング速度の測定に用いたエッチャーは以下のものを用いた。

エッチャー：SUS867（ウシオ電機製）

合成例1～4で得られたポリマー溶液を、それぞれ、スピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で250℃1分間加熱し、膜厚50nmの塗膜を形成した。

同様にスズ酸化物系レジスト組成物をスピナーを用い、シリコンウェハー上にレジスト膜を形成（膜厚22nm）した。

ポリマー溶液から得られた塗膜及びスズ酸化物系レジスト組成物から得られたレジスト膜のそれぞれについて、空気存在下で172nmの光を照射しUV/O₃エッチング速度を測定した。合成例1～4で得られたポリマー溶液から調製された塗膜のドライエッチング速度とスズ酸化物系レジスト組成物から得られたレジスト膜のドライエッチング速度との比較を行った。

得られた結果を表2に示す。なお、表2のエッチレートは、スズ酸化物系

レジスト組成物から得られるレジスト膜のエッチレートを1とした場合のエッチレートである。

[0161] [表2]

	UV/O ₃ エッチング速度 (対スルホン酸化物系レジスト)
合成例1	3.8
合成例2	32.7
合成例3	5.0
合成例4	40.2

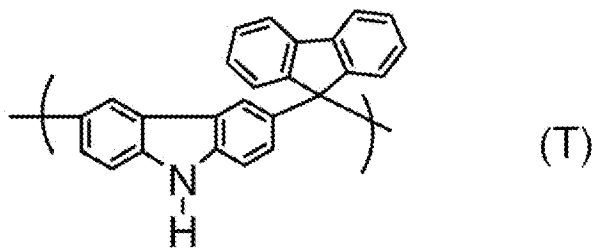
[0162] [3] 有機下層膜形成用組成物の調製

窒素下、100 mlの四口フラスコにカルバゾール（6.69 g）、9-フルオレンオン（7.28 g）、及びパラトルエンスルホン酸一水和物（0.76 g）を加え、1,4-ジオキサン（6.69 g）を仕込み攪拌し、100℃まで昇温し溶解させ重合を開始した。24時間後、60℃まで放冷した。

冷却した反応混合物に、クロロホルム（34 g）を加えて希釈し、希釈した混合物をメタノール（168 g）に添加して沈殿させた。得られた沈殿物をろ過して回収し、回収した固体を減圧乾燥機で80℃、24時間乾燥し、目的とする式（T）で表されるポリマー（以下PCzFLと略す）9.37 gを得た。

PCzFLの重量平均分子量M_wは、GPCによるポリスチレン換算では2,800、多分散度M_w/M_nは1.77であった。

[0163] [化58]



[0164] PCzFL 20 gと、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウ

[0167] 得られたポリシロキサンポリマー溶液（固形分10質量%）（4.9g）、マレイン酸（0.005g）、トリフェニルスルホニウム硝酸塩（0.005g）、及びプロピレングリコールモノエチルエーテル（195g）を混合し、0.1 μ mのフッ素樹脂製のフィルタでろ過することによってレジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0168] [5-1] 実施例1

<レジストパターンの形成>

シリコンウェハ－上に、上記有機下層膜形成用組成物をスピコートし、ホットプレート上で215 $^{\circ}$ Cで1分間加熱することで、有機下層膜（A層）（膜厚90nm）を形成した。

その上に、上記レジスト下層膜形成用組成物をスピコートし、ホットプレート上で215 $^{\circ}$ Cで1分間加熱することにより、レジスト下層膜（B層）（膜厚10nm）を形成した。

更にその上に、レジスト溶液（スズ酸化物系レジスト）をスピコートし、130 $^{\circ}$ Cで1分間加熱することにより、EUVレジスト層（C層）を形成し、その後、エリオニクス社製EB露光装置（ELS-G130）を用い露光した。なお露光時には、下記現像後にレジストのライン幅が16nm及びライン間の幅（スペース幅）が28nmとなるように露光を行った。

露光後、露光後加熱（PEB、180 $^{\circ}$ C1分間）を行い、クーリングプレート上で室温まで冷却し、現像液としての有機溶媒（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）を用いて1000rpmで60秒スピ現像した。その後、スピンドライすることなく、合成例1で調製したポリマー溶液を塗布し、現像に用いたプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートをこの溶液に置き換えた。その後、上記シリコン基板を1500rpmで60秒間スピして溶液中の溶剤を乾燥させた後、250 $^{\circ}$ Cで60秒間加熱して塗膜を形成し、上記レジストパターンの埋め込みを行った。形成した塗膜を、O₂（流量10sccm）とN₂（流量20sccm）の混合ガスを用いたドライエッチングにより除去しレジストパターンを得た。

[0169] [5-2] 実施例2

<レジストパターンの形成>

実施例1において、合成例1で調製したポリマー溶液を合成例2で調製したポリマー溶液に変更した以外は、実施例1と同様にして、レジストパターンを得た。

[0170] [5-3] 実施例3

<レジストパターンの形成>

実施例1において、合成例1で調製したポリマー溶液を合成例3で調製したポリマー溶液に変更した以外は、実施例1と同様にして、レジストパターンを得た。

[0171] [5-4] 実施例4

<レジストパターンの形成>

実施例1において、合成例1で調製したポリマー溶液を合成例4で調製したポリマー溶液に変更した以外は、実施例1と同様にして、レジストパターンを得た。

[0172] [5-5] 実施例5

<レジストパターンの形成>

シリコンウェハー上に、上記有機下層膜形成用組成物をスピコートし、ホットプレート上で215℃で1分間加熱することで、有機下層膜（A層）（膜厚90nm）を形成した。

その上に、上記レジスト下層膜形成用組成物をスピコートし、ホットプレート上で215℃で1分間加熱することにより、レジスト下層膜（B層）（膜厚10nm）を形成した。

更にその上に、レジスト溶液（スズ酸化物系レジスト）をスピコートし、130℃で1分間加熱することにより、EUVレジスト層（C層）を形成し、その後、エリオニクス社製EB露光装置（ELS-G130）を用い露光した。なお露光時には、下記現像後にレジストのライン幅が16nm及びライン間の幅（スペース幅）が28nmとなるように露光を行った。

露光後、露光後加熱（PEB、180℃1分間）を行い、クーリングプレート上で室温まで冷却し、現像液としての有機溶媒（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）を用いて1000rpmで60秒スピン現像した。その後、スピンドライすることなく、合成例4で調製したポリマー溶液を塗布し、現像に用いたプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートをこの溶液に置き換えた。その後、上記シリコン基板を1500rpmで60秒間スピンして溶液中の溶剤を乾燥させた後、250℃で60秒間加熱して塗膜を形成し、上記レジストパターンの埋め込みを行った。形成した塗膜を、SUS867（ウシオ電機製）を用い、空気存在下で172nmの光を照射しUV/O₃エッチングを120秒により除去しレジストパターンを得た。

[0173] [6] 比較例1

<レジストパターンの形成>

シリコンウェハەر上に、上記有機下層膜形成用組成物をスピコートし、ホットプレート上で215℃で1分間加熱することで、有機下層膜（A層）（膜厚90nm）を形成した。

その上に、上記レジスト下層膜形成用組成物をスピコートし、ホットプレート上で215℃で1分間加熱することにより、レジスト下層膜（B層）（膜厚10nm）を形成した。

更にその上に、レジスト溶液（スズ酸化物系レジスト）をスピコートし、130℃で1分間加熱することにより、EUVレジスト層（C層）を形成し、その後、エリオニクス社製EB露光装置（ELS-G130）を用い露光した。なお露光時には、下記現像後にレジストのライン幅が16nm及びライン間の幅（スペース幅）が28nmとなるように露光を行った。

露光後、露光後加熱（PEB、180℃1分間）を行い、クーリングプレート上で室温まで冷却し、現像液としての有機溶媒（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）を用いて1000rpmで60秒スピン現像した。その後、2500rpmで30秒間スピンドライを行い現像液を除

去して、レジストパターンを得た。

[0174] 実施例1～4及び比較例1でそれぞれ得られたレジストパターンを日立ハイテク（株）製測長SEM（CG4100）でパターン寸法を測長した。得られた結果を表3に示す。表3において、「良好」とは、寸法が16nmのパターンが剥がれや曲がりなく形成されたことを表す。

[0175] [表3]

	パターン形状
実施例1	良好
実施例2	良好
実施例3	良好
実施例4	良好
実施例5	良好
比較例1	剥がれ

[0176] 表3に示すように、ポリマー溶液を用いて現像後にパターンを埋め込み、その後ドライエッチングにより樹脂を除去することによってパターンを形成すると、現像時のパターンの剥がれが抑制され良好な微細パターンを形成することができる。

符号の説明

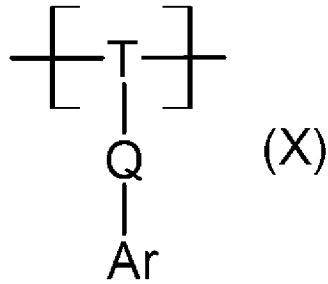
- [0177]
- 1 基板
 - 2 有機下層膜
 - 3 シリコン含有レジスト下層膜
 - 4 金属含有レジスト膜
 - 4 A レジストパターン
 - 5 有機膜

 - 10 マスク
 - L 光

請求の範囲

- [請求項1] 金属含有レジスト膜から形成されるレジストパターン間に形成されかつその後除去される有機膜を形成するために用いられる有機膜形成用組成物であって、
有機膜構成成分と、溶剤とを含有する、有機膜形成用組成物。
- [請求項2] 前記金属含有レジスト膜が、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf、Al、及びCoの少なくともいずれかの元素を有する、請求項1に記載の有機膜形成用組成物。
- [請求項3] 前記有機膜構成成分が、ポリマー(A)を含有する、請求項1に記載の有機膜形成用組成物。
- [請求項4] 前記ポリマー(A)が水溶性ではない、請求項3に記載の有機膜形成用組成物。
- [請求項5] 前記ポリマー(A)が、環構造を有するポリマー(A1)である、請求項4に記載の有機膜形成用組成物。
- [請求項6] 前記ポリマー(A1)が、主鎖に環構造を有するポリマー(A1-1)である、請求項5に記載の有機膜形成用組成物。
- [請求項7] 前記ポリマー(A1)が、側鎖に環構造を有するポリマー(A1-2)である、請求項5に記載の有機膜形成用組成物。
- [請求項8] 前記ポリマー(A1-1)における前記主鎖の環構造の少なくとも1種が、単環式脂肪族環である、請求項6に記載の有機膜形成用組成物。
- [請求項9] 前記ポリマー(A1-1)が、下記式(X)で表される繰り返し単位を有するポリマー(X)である、請求項8に記載の有機膜形成用組成物。

[化1]



(式 (X) 中、Tは、前記ポリマー (X) の主鎖を構成する単環式脂肪族環を有する基を表す。

Qは、2価の連結基を表す。

Arは、置換基を有していてもよい芳香族基を表す。)

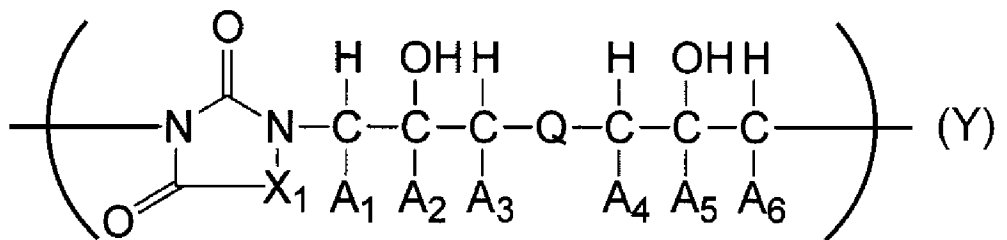
[請求項10]

前記ポリマー (A 1 - 1) における前記主鎖の環構造の少なくとも1種が、ヘテロ環である、請求項6に記載の有機膜形成用組成物。

[請求項11]

前記ポリマー (A 1 - 1) が、下記式 (Y) で表される繰り返し単位を有するポリマー (Y) である、請求項6に記載の有機膜形成用組成物。

[化2]

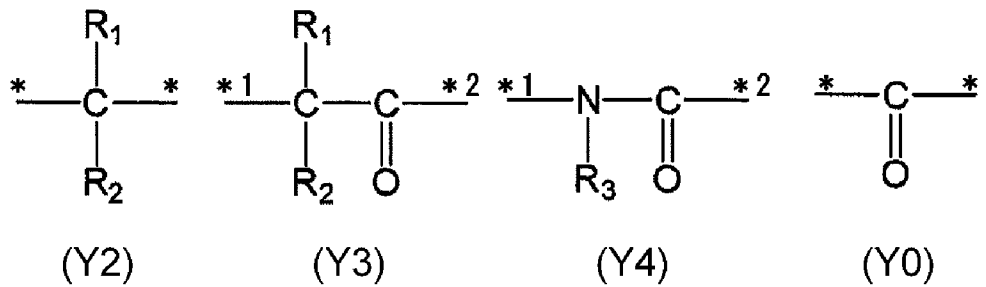


(式 (Y) 中、A₁、A₂、A₃、A₄、A₅、及びA₆は、それぞれ、水素原子、メチル基又はエチル基を表す。

X₁は、下記式 (Y 2)、下記式 (Y 3)、下記式 (Y 4)、又は下記式 (Y 0) を表す。

Qは、下記式 (Y 5)、又は下記式 (Y 6) を表す。)

[化3]

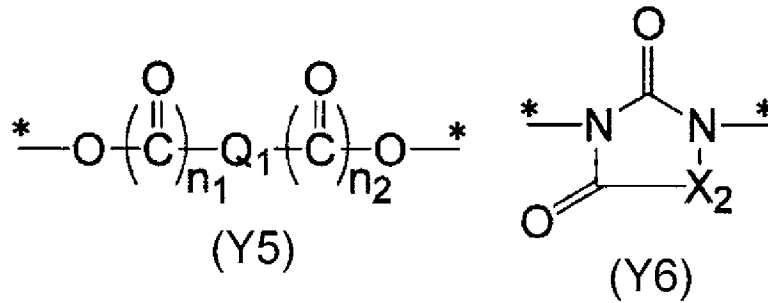


(式(Y2)、式(Y3)、式(Y4)及び式(Y0)中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数3～6のアルケニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、そして、前記炭素原子数1～6のアルキル基、前記炭素原子数3～6のアルケニル基、前記ベンジル基及び前記フェニル基は、炭素原子数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基及び炭素原子数1～6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。また、 R_1 と R_2 は、互いに結合して炭素原子数3～6の環を形成していてもよい。

R_3 は、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数3～6のアルケニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、そして、前記フェニル基は、炭素原子数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数1～6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。

*は、結合手を表す。*1は、炭素原子と結合する結合手を表す。
*2は、窒素原子と結合する結合手を表す。)

[化4]



(式(Y5)及び式(Y6)中、 Q_1 は、炭素原子数1～10のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基、又はアントリレン基を表し、そして、前記アルキレン基、前記フェニレン基、前記ナフチレン基、及び前記アントリレン基は、それぞれ、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～7のカルボニルオキシアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、フェニル基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、炭素原子数1～6のアルキルチオ基、ジスルフィド基を有する基、カルボキシル基又はそれらの組み合わせからなる基で置換されていてもよい。

n_1 及び n_2 は、それぞれ、0又は1を表す。

X_2 は、前記式(Y2)、前記式(Y3)、又は前記式(Y0)を表す。

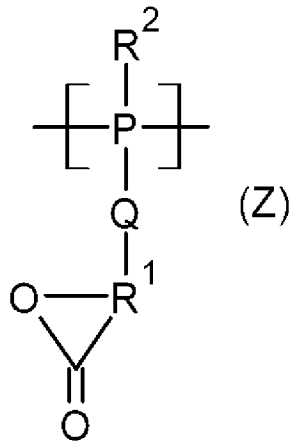
*は、結合手を表す。)

[請求項12] 前記ポリマー(A1-2)における前記側鎖の環構造の少なくとも1種が、ヘテロ環である、請求項7に記載の有機膜形成用組成物。

[請求項13] 前記ポリマー(A1-2)における前記側鎖の環構造の少なくとも1種が、ラクトン環である、請求項7に記載の有機膜形成用組成物。

[請求項14] 前記ポリマー(A1-2)が、下記式(Z)で表される繰り返し単位を有するポリマー(Z)である、請求項13に記載の有機膜形成用組成物。

[化5]



(式 (Z) 中、Qは、2価の連結基を表す。

R¹は、置換若しくは非置換の炭素原子数3若しくは4の3価の炭化水素基を表す。

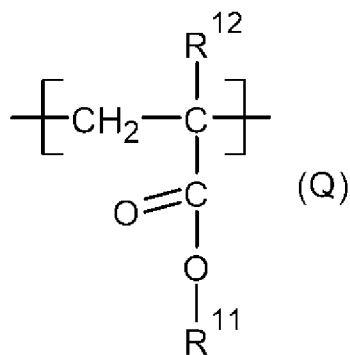
Pは、主鎖を構成する結合基を表す。

R²は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表す。)

[請求項15]

前記ポリマー (A) が、下記式 (Q) で表される繰り返し単位を有するポリマー (A2) である、請求項4に記載の有機膜形成用組成物。

[化6]



(式 (Q) 中、R¹¹は、炭素原子数1~4のアルキル基を表す。

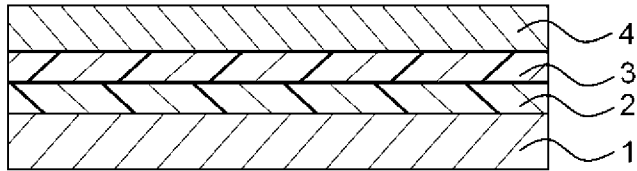
R¹²は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子を表す。)

[請求項16]

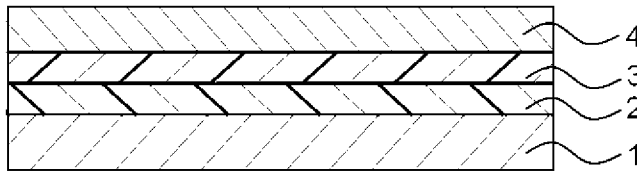
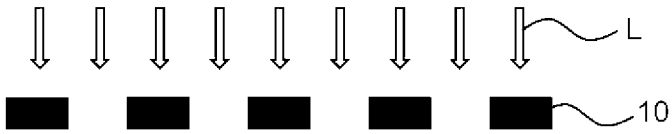
前記レジストパターンが倒れるのを防ぐために用いられる、請求項1に記載の有機膜形成用組成物。

- [請求項17] 前記レジストパターンを形成する際の現像液を兼ねる、請求項1に記載の有機膜形成用組成物。
- [請求項18] 金属含有レジスト膜に光又は電子線を照射する工程と、
前記光又は電子線が照射された前記金属含有レジスト膜に現像液を接触させ、レジストパターンを得る工程と、
前記現像液が接触している前記レジストパターンを乾燥させることなく、前記レジストパターンの上に、請求項1から16のいずれかに記載の有機膜形成用組成物を塗布し、前記レジストパターンの間に有機膜を形成する工程と、
前記有機膜を除去する工程と、
を含む、半導体素子の製造方法。
- [請求項19] 前記有機膜を形成する工程において、前記有機膜が、前記レジストパターンの上にも形成される、請求項18に記載の半導体素子の製造方法。
- [請求項20] 前記有機膜を除去する工程が、ドライエッチング、ウェットエッチング、放射線エッチング、高温焼成、溶媒を用いた溶解除去及びオゾン処理から選ばれる、請求項18に記載の半導体素子の製造方法。
- [請求項21] 金属含有レジストパターン上に、請求項1から16のいずれかに記載の有機膜形成用組成物を塗布して、前記金属含有レジストパターンの間に有機膜が埋め込まれた、金属含有レジストパターン付基板。

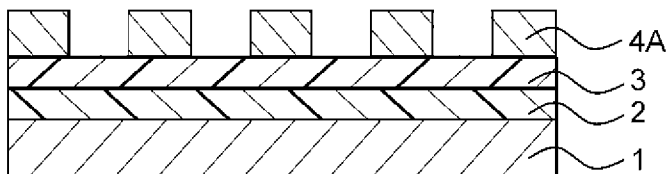
[図1A]



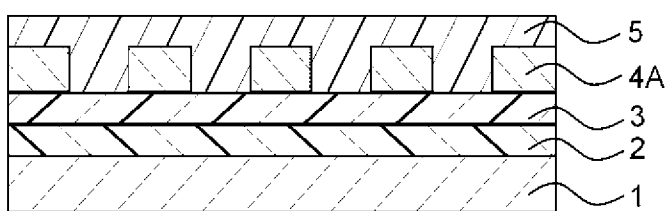
[図1B]



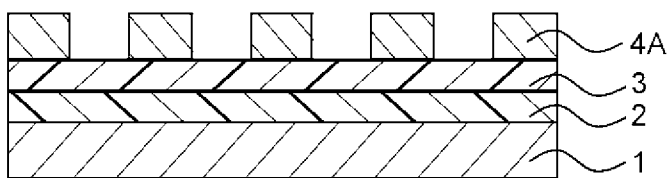
[図1C]



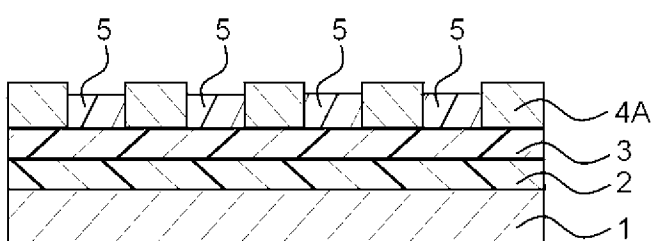
[図1D]



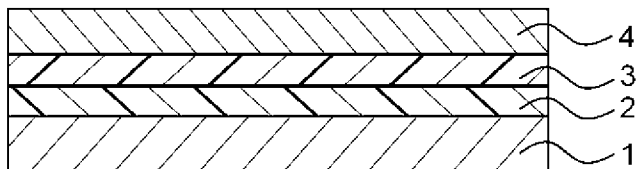
[図1E]



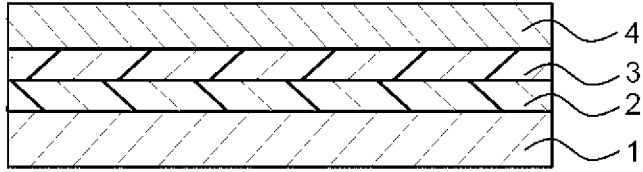
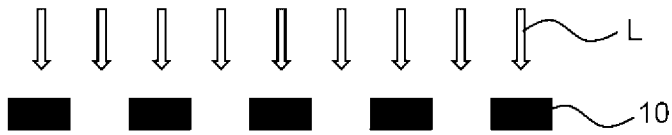
[図2]



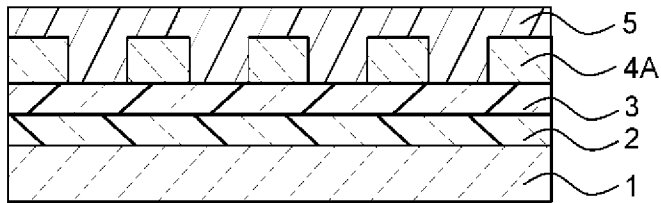
[図3A]



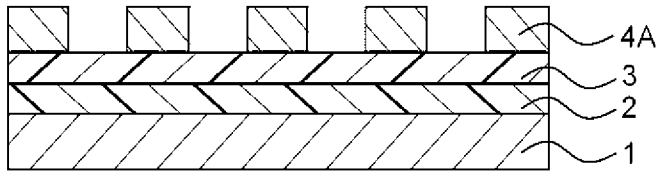
[図3B]



[図3C]



[図3D]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/001555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G03F 7/40</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/30</i> (2006.01)i; <i>C08G 59/40</i> (2006.01)i; <i>C08G 65/331</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/004</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/027</i> (2006.01)i FI: G03F7/40 511; G03F7/004; G03F7/004 531; C08G65/331; C08F220/30; C08G59/40; H01L21/30 569F		
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) G03F7/40; C08F220/30; C08G59/40; C08G65/331; G03F7/004; 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.
A	WO 2021/252107 A1 (TOKYO ELECTRON LIMITED) 16 December 2021 (2021-12-16) claims	1-21

<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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 19 March 2024		Date of mailing of the international search report 02 April 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/JP2024/001555

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2021/252107	A1	16 December 2021	US	2021/0391180	A1	
				KR	10-2023-0022951	A	
				CN	115868012	A	
				TW	202215497	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/40(2006.01)i; C08F 220/30(2006.01)i; C08G 59/40(2006.01)i; C08G 65/331(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i FI: G03F7/40 511; G03F7/004; G03F7/004 531; C08G65/331; C08F220/30; C08G59/40; H01L21/30 569F		
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）） G03F7/40; C08F220/30; C08G59/40; C08G65/331; G03F7/004; 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
A	WO 2021/252107 A1 (TOKYO ELECTRON LIMITED) 16.12.2021 (2021 - 12 - 16) Claims	1-21
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “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 19. 03. 2024	国際調査報告の発送日 02. 04. 2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 川口 真隆 2C 3809 電話番号 03-3581-1101 内線 3221	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/001555

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/252107 A1	16.12.2021	US 2021/0391180 A1	
		KR 10-2023-0022951 A	
		CN 115868012 A	
		TW 202215497 A	
