

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年2月2日(02.02.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/008355 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 25/02 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
C07C 39/19 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)
C07C 309/06 (2006.01) G03F 7/40 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) C07C 69/54 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01) C07C 69/675 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01) C07C 69/708 (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/028577

(22) 国際出願日: 2022年7月25日(25.07.2022)

(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 2021-125373 2021年7月30日(30.07.2021) JP
特願 2021-147669 2021年9月10日(10.09.2021) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 岡田 拓巳(OKADA Takumi); 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 星野 良輔(HOSHINO Ryosuke); 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 佐藤 英之(SATO Hideyuki); 〒9503112 新潟県新潟市北区

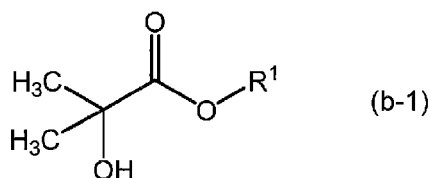
太夫浜182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 片桐 誠之(KATAGIRI Masayuki); 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜182番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内 Niigata (JP). 鈴木 周(SUZUKI Shu); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 越後 雅敏(ECHIGO Masatoshi); 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小林 浩, 外 (KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目8番7号 福岡ビル9階 阿部・井窪・片山法律事務所 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, ME, MG, MK, MN, 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.

(54) Title: RESIST AUXILIARY FILM COMPOSITION, AND PATTERN FORMING METHOD USING SAID COMPOSITION

(54) 発明の名称: レジスト補助膜組成物、及び該組成物を用いたパターンの形成方法



(57) Abstract: According to the present invention, it is possible to provide a resist auxiliary film composition comprising: a resin (A); and a solvent (B) containing a compound (B1) represented by general formula (b-1), wherein the content of an active ingredient is at most 45 mass% with respect to the total amount of the resist auxiliary film composition. (In formula (b-1), R¹ is a C1-C10 alkyl group.)

(57) 要約: 本発明によれば、樹脂(A)、及び下記一般式(b-1)で表される化合物(B1)を含む溶媒(B)を含有するレジスト補助膜組成物であって、前記レジスト補助膜組成物の全量基準での有効成分の含有量が45質量%以下である、レジスト補助膜組成物を提供することができる。〔上記式(b-1)中、R¹は、炭素数1~10のアルキル基である。〕

WO 2023/008355 A1

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

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

レジスト補助膜組成物、及び該組成物を用いたパターンの形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、レジスト補助膜組成物、及び該組成物を用いたパターンの形成方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体素子の高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている。そのような中、現在汎用技術として用いられている光露光を用いたリソグラフィーにおいては、用いられる光源に対して如何により微細かつ高精度なパターン加工を行うかについて種々の技術開発が行われている。

[0003] レジストパターン形成の際に使用するリソグラフィー用の光源として、集積度の低い部分では水銀灯のg線(436nm)もしくはi線(365nm)を光源とする光露光が広く用いられている。一方、集積度が高く微細化が必要な部分では、より短波長のKrFエキシマレーザー(248nm)やArFエキシマレーザー(193nm)を用いたリソグラフィーも実用化されており、更に微細化が必要な最先端世代では極端紫外線(EUV、13.5nm)によるリソグラフィーも実用化が近づいている。また、微細化を向上させるために、フォトリソの性能を向上させるための種々のレジスト補助膜が使用されている。

[0004] KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザーの適用に伴い活性光線の基板からの乱反射や定在波の影響が大きな問題となり、フォトリソと被加工基板の間に反射を防止する役目を担うレジスト下層膜として、反射防止膜(Bottom Anti-Reflective Coating、BARC)を設ける方法が広く採用されるようになってきた。

[0005] 反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、

カーボン、 α -シリコン等の無機反射防止膜と、吸光性物質と高分子化合物とからなる有機反射防止膜が知られている。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とするのに対し、後者は特別の設備を必要としない点で有利とされ、数多くの検討が行われている。

[0006] 例えば、架橋反応基であるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜（特許文献1参照）、架橋反応基であるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するノボラック樹脂型反射防止膜（特許文献2参照）等が挙げられる。

[0007] 有機反射防止膜材料として望まれる物性としては、光や放射線に対して大きな吸光度を有すること、フォトレジスト層とのインターミキシングが起こらないこと（レジスト溶剤に不溶であること）、塗布時または加熱乾燥時に反射防止膜材料から上塗りレジスト中への低分子拡散物がないこと、フォトレジストに比べて大きなドライエッチング速度を有すること（非特許文献1参照）等が記載されている。

[0008] EUVリソグラフィーを用いたデバイス作製工程では、下地基板やEUVによって及ぼされる悪影響によって、EUVリソグラフィー用レジストのパターンが裾引き形状やアンダーカット形状になり、ストレート形状の良好なレジストパターンを形成することができない、EUVに対して感度が低く十分なスループットが得られない、などの問題が生じる。そのため、EUVリソグラフィー工程では、反射防止能を有するレジスト下層膜（反射防止膜）は不要であるが、これらの悪影響を低減して、ストレート形状の良好なレジストパターンを形成し、レジスト感度を向上させることを可能にするEUVリソグラフィー用レジスト下層膜が必要となってくる。

[0009] また、EUVリソグラフィー用レジスト下層膜は、成膜後、上にレジストが塗布されるため、反射防止膜と同様に、レジスト層とのインターミキシングが起こらないこと（レジスト溶剤に不溶であること）、レジストとの密着性に優れること、が必須の特性である。

[0010] さらに、EUVリソグラフィーを用いる世代では、レジストパターン幅が

非常に微細になるため、EUVリソグラフィー用レジストは薄膜化が望まれる。そのため、有機反射防止膜のエッチングによる除去工程にかかる時間を大幅に減少させる必要があり、薄膜で使用可能なEUVリソグラフィー用レジスト下層膜、或いはEUVリソグラフィー用レジストとのエッチング速度の選択比が大きいEUVリソグラフィー用レジスト下層膜が要求される。

[0011] また、このようにレジストパターンの細線化が進むと、典型的なレジストパターン形成方法として用いられる単層レジスト法では、パターン線幅に対するパターンの高さの比（アスペクト比）が大きくなり、現像時に現像液の表面張力によりパターン倒れを起こすことは良く知られている。そこで、段差基板上に高アスペクト比のパターンを形成するには、ドライエッチング特性の異なる膜を積層させてパターンを形成する多層レジスト法が優れることが知られている。そして、珪素含有感光性ポリマーによるフォトレジスト層と、炭素と水素及び酸素を主構成元素とする有機系ポリマー、例えばノボラック系ポリマーによる下層とを組み合わせた2層レジスト法（例えば、特許文献3参照）や、単層レジスト法に用いられる有機系感光性ポリマーによるフォトレジスト層と珪素系ポリマーあるいは珪素系CVD膜による中間層と有機系ポリマーによる下層とを組み合わせた3層レジスト法（例えば、特許文献4参照）が開発されてきている。

[0012] この3層レジスト法では、まず、フルオロカーボン系のドライエッチングガスを用いてフォトレジスト層のパターンを珪素含有の中間層にパターン転写した後、そのパターンをマスクとして、酸素含有ガスによって炭素及び水素を主構成元素とする有機下層膜にドライエッチングでパターン転写して、これをマスクとして被加工基板上にドライエッチングでパターン形成を行う。しかしながら、20nm世代以降の半導体素子製造プロセスでは、この有機下層膜パターンをハードマスクとして被加工基板にドライエッチングでパターン転写すると、当該下層膜パターンでよれたり曲がったりする現象が見られている。

[0013] 被加工基板上に形成されるカーボンハードマスクとしては、メタンガス、

エタンガス、アセチレンガス等を原料としてCVD法で作製したアモルファスカーボン（以後、CVD-C）膜が一般である。このCVD-C膜では、膜中の水素原子を極めて少なくすることが出来、上記のようなパターンのよれや曲りに対して非常に有効であることが知られている。しかし、下地の被加工基板に段差がある場合、CVDプロセスの特性上このような段差をフラットに埋め込むことが困難であることも知られている。そのため、段差のある被加工基板をCVD-C膜で埋め込んだ後、フォトレジストでパターンニングすると、被加工基板の段差の影響でフォトレジストの塗布面に段差が発生し、そのためフォトレジストの膜厚が不均一になり、結果としてリソグラフィー時の焦点裕度やパターン形状が劣化する。

[0014] 一方、被加工基板直上に形成されるカーボンハードマスクとしての下層膜をスピコート塗布法によって形成した場合、段差基板の段差を平坦に埋め込むことができる長所があることが知られている。この下層膜材料で当該基板を平坦化すると、その上に成膜する珪素含有中間層やフォトレジストの膜厚変動が抑えられ、リソグラフィーの焦点裕度を拡大することができ、正常なパターンを形成できる。

[0015] そこで、被加工基板のドライエッチング加工を行う際にエッチング耐性が高く、被加工基板上に高い平坦性を持つ膜の形成が可能なスピコート塗布法によって形成できる下層膜材料（スピオンカーボン膜材料）及び下層膜（スピオンカーボン膜）を形成するための方法が求められている。

[0016] 一般に、スピオンカーボン膜には炭素含量の大きい材料が用いられる。このように炭素含量の大きい材料をレジスト下層膜に用いると、基板加工時のエッチング耐性が向上し、その結果、より正確なパターン転写が可能となる。このようなスピオンカーボン膜としては、フェノールノボラック樹脂がよく知られている（例えば、特許文献5参照）。また、アセナフチレン系の重合体を含むレジストスピオンカーボン膜組成物により形成されたスピオンカーボン膜が良好な特性を示すことが知られている（例えば、特許文献6参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0017] 特許文献1：米国特許第5919599号明細書
特許文献2：米国特許第5693691号明細書
特許文献3：特開2000-143937号公報
特許文献4：特開2001-40293号公報
特許文献5：特開2010-15112号公報
特許文献6：特開2005-250434号公報

非特許文献

- [0018] 非特許文献1：Proc. SPIE, Vol. 3678, 174-185 (1999).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0019] このように半導体素子や液晶素子等の各種デバイスを製造する際に用いられるフォトリソト補助膜材料には、そのデバイスの種類によって、要求される特性が異なる。そのため、各種デバイスの製造に適したレジスト補助膜の形成が可能であるフォトリソト補助膜材料が求められている。

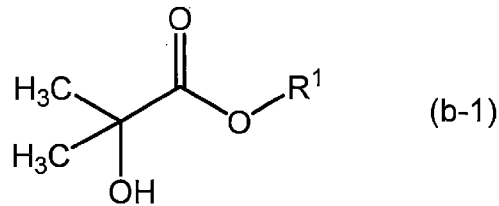
課題を解決するための手段

- [0020] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、樹脂と特定構造を有する化合物を含む溶媒とを含有し、有効成分の含有量を所定値以下に制限されたレジスト補助膜組成物によって、上記課題を解決することができることを見出した。即ち、本発明は以下の通りである。

[1] 樹脂(A)、及び下記一般式(b-1)で表される化合物(B1)を含む溶媒(B)を含有するレジスト補助膜組成物であって、

前記レジスト補助膜組成物の全量基準での有効成分の含有量が45質量%以下である、レジスト補助膜組成物。

[化1]



[上記式 (b-1) 中、R¹は、炭素数1～10のアルキル基である。]

[2] さらに感光剤及び酸発生剤から選ばれる少なくとも1種の添加剤 (C) を含有する、上記[1]に記載のレジスト補助膜組成物。

[3] 前記一般式 (b-1) 中のR¹が、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、又はt-ブチル基である、上記[1]又は[2]に記載のレジスト補助膜組成物。

[4] 前記一般式 (b-1) 中のR¹が、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、又はt-ブチル基である、上記[1]～[3]のいずれかに記載のレジスト補助膜組成物。

[5] 前記溶媒 (B) が、前記化合物 (B1) 以外の溶媒 (B2) を含む、上記[1]～[4]のいずれかに記載のレジスト補助膜組成物。

[6] 前記溶媒 (B) が、前記溶媒 (B2) として、 α -メトキシイソ酪酸メチル、 α -ホルミルオキシイソ酪酸メチル、 α -アセチルオキシイソ酪酸メチル、及び3-ヒドロキシイソ酪酸メチルからなる群より選択される一つ以上を含む、上記[5]に記載のレジスト補助膜組成物。

[7] 前記溶媒 (B) が、前記溶媒 (B2) として、 α -メトキシイソ酪酸メチル、 α -ホルミルオキシイソ酪酸メチル、 α -アセチルオキシイソ酪酸メチル、3-ヒドロキシイソ酪酸メチル、及び1-メトキシ-2-プロパノールからなる群より選択される一つ以上を含む、上記[5]に記載のレジスト補助膜組成物。

[8] 前記溶媒 (B2) が、前記化合物 (B1) の全量 (100質量%) 基準で、100質量%以下含む、上記[5]～[7]のいずれかに記載のレジスト補助膜組成物。

[9] 前記溶媒 (B 2) が、前記化合物 (B 1) の全量 (100質量%) 基準で、0.0001質量%以上含む、上記[8]に記載のレジスト補助膜組成物。

[10] 前記溶媒 (B 2) が、レジスト補助膜組成物の全量 (100質量%) 基準で、100質量%未満で含む、上記[5]~[9]のいずれかに記載のレジスト補助膜組成物。

[11] 前記樹脂 (A) がノボラック型樹脂 (A 1) を含む、上記[1]~[10]のいずれかに記載のレジスト補助膜組成物。

[12] 前記樹脂 (A) がエチレン性不飽和型樹脂 (A 2) を含む、上記[1]~[10]のいずれかに記載のレジスト補助膜組成物。

[13] 前記樹脂 (A) が高炭素型樹脂 (A 3) を含む、上記[1]~[10]のいずれかに記載のレジスト補助膜組成物。

[14] 前記樹脂 (A) が珪素含有型樹脂 (A 4) を含む、上記[1]~[10]のいずれかに記載のレジスト補助膜組成物。

[15] 前記レジスト補助膜が、レジスト下層膜である、上記[1]~[14]のいずれかに記載のレジスト補助膜組成物。

[16] 前記レジスト補助膜が、レジスト中間層膜である、上記[1]~[14]のいずれかに記載のレジスト補助膜組成物。

[17] 基板上に、上記[15]に記載のレジスト補助膜組成物を用いてレジスト下層膜を形成する工程 (A-1) と、

前記レジスト下層膜上に、少なくとも1層のフォトレジスト層を形成する工程 (A-2) と、

前記工程 (A-2) の後、前記フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像を行う工程 (A-3) と、

を含むパターンの形成方法。

[18] 基板上に、上記[15]に記載のレジスト補助膜組成物を用いてレジスト下層膜を形成する工程 (B-1) と、

前記レジスト下層膜上に、レジスト中間層膜を形成する工程 (B-2) と

、
前記レジスト中間層膜上に、少なくとも1層のフォトリソ層を形成する工程（B-3）と、

前記工程（B-3）の後、前記フォトリソ層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程（B-4）と、

前記工程（B-4）の後、前記レジストパターンをマスクとして前記レジスト中間層膜をエッチングし、得られたレジスト中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記レジスト下層膜をエッチングし、得られたレジスト下層膜パターンをエッチングマスクとして基板をエッチングすることで基板にパターンを形成する工程（B-5）と、

を含むパターンの形成方法。

[19] 基板上に、レジスト下層膜を形成する工程（B-1）と、

前記レジスト下層膜上に、上記[16]に記載のレジスト補助膜組成物を用いてレジスト中間層膜を形成する工程（B-2）と、

前記レジスト中間層膜上に、少なくとも1層のフォトリソ層を形成する工程（B-3）と、

前記工程（B-3）の後、前記フォトリソ層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程（B-4）と、

前記工程（B-4）の後、前記レジストパターンをマスクとして前記レジスト中間層膜をエッチングし、得られたレジスト中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記レジスト下層膜をエッチングし、得られたレジスト下層膜パターンをエッチングマスクとして基板をエッチングすることで基板にパターンを形成する工程（B-5）と、

を含むパターンの形成方法。

発明の効果

[0021] 本発明の好適な一態様のレジスト補助剤組成物は、樹脂を含む有効成分の含有量が所定値以下に制限されているにも関わらず、各種デバイスの製造に適したレジスト補助膜の形成が可能である。

発明を実施するための形態

[0022] [レジスト補助膜組成物]

本発明のレジスト補助膜組成物は、樹脂（A）（以下、「成分（A）」ともいう）、及び一般式（b-1）で表される化合物（B1）を含む溶媒（B）（以下、「成分（B）」ともいう）、を含有する。なお、本発明において、「レジスト補助膜」とは、レジストの上層に用いる膜やレジストの下層に用いる膜全てを示し、例えば、レジスト上層膜、レジスト中間層膜やレジスト下層膜を含む。

また、本発明の一態様のレジスト補助膜組成物は、さらに、感光剤及び酸発生剤から選ばれる少なくとも1種の添加剤（C）（以下、「成分（C）」ともいう）を含有することが好ましい。

そして、本発明のレジスト補助膜組成物においては、有効成分の含有量を、当該レジスト補助膜組成物の全量（100質量%）基準で、45質量%以下に制限している。

本明細書において、「有効成分」とは、レジスト補助膜組成物に含まれる成分のうち、成分（B）を除いた成分を意味する。具体的には、樹脂（A）及び添加剤（C）や、後述の他の添加剤として含有し得る、酸架橋剤、酸拡散制御剤、溶解促進剤、溶解制御剤、増感剤、界面活性剤、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導體、染料、顔料、接着助剤、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等が該当する。

一般的に、例えば、エッチングマスクとして適用するためには、厚膜のレジスト補助膜の形成を行う必要があるが、樹脂の含有量が少ないレジスト補助膜組成物を用いた場合では、厚膜のレジスト補助膜の形成は難しくなる。

これに対して、本発明のレジスト補助膜組成物は、溶媒として、一般式（b-1）で表される化合物を用いることで、樹脂を含む有効成分の含有量を45質量%以下に低減したとしても、厚膜のレジスト補助膜の形成が可能なフォトリソレジスト補助膜材料となり得る。また、本発明のレジスト補助膜組成物は、有効成分の含有量を45質量%以下に低減しているため、経済的な点

でも優位性がある。

[0023] なお、本発明の一態様のレジスト補助膜組成物において、有効成分の含有量は、当該レジスト補助膜組成物の全量（100質量%）に対して、42質量%以下、40質量%以下、36質量%以下、31質量%以下、26質量%以下、23質量%以下、20質量%以下、18質量%以下、16質量%以下、12質量%以下、10質量%以下、6質量%以下、又は3質量%以下と、用途に応じて適宜設定してもよい。

一方で、有効成分の含有量は、下限についても用途に応じて適宜設定されるが、当該レジスト補助膜組成物の全量（100質量%）に対して、1質量%以上、2質量%以上、4質量%以上、7質量%以上、又は10質量%以上とすることができる。

なお、有効成分の含有量は、上述の上限値及び下限値のそれぞれの選択肢の中から適宜選択して、任意の組み合わせで規定することができる。

[0024] なお、本発明の一態様のレジスト補助膜組成物において、厚膜のレジスト補助膜の形成が可能なフォトリソレジスト補助膜材料とする観点から、有効成分中の成分（A）の含有割合としては、レジスト補助膜組成物に含まれる有効成分の全量（100質量%）に対して、好ましくは50～100質量%、より好ましくは60～100質量%、更に好ましくは70～100質量%、より更に好ましくは75～100質量%、特に好ましくは80～100質量%である。

[0025] 本発明の一態様のレジスト補助膜組成物は、用途に応じて、上記成分（A）～（C）以外にも他の成分を含有してもよい。

ただし、本発明の一態様のレジスト補助膜組成物において、成分（A）、（B）及び（C）の合計含有量は、当該レジスト補助膜組成物の全量（100質量%）基準で、好ましくは30～100質量%、より好ましくは40～100質量%、更に好ましくは60～100質量%、より更に好ましくは80～100質量%、特に好ましくは90～100質量%である。

以下、本発明の一態様のレジスト補助膜組成物に含まれる各成分の詳細に

ついて説明する。

[0026] <成分 (A) : 樹脂>

本発明の一態様のレジスト補助膜組成物に含まれる樹脂 (A) としては、特に限定されず、公知の KrF エキシマレーザーや ArF エキシマレーザー向けの反射防止膜または EUV リソグラフィー向けのフォトレジスト下層膜材料向けの樹脂や 2 層レジスト法や 3 層レジスト法で使用されるスピノンカーボン膜向けの高炭素濃度樹脂や 2 層レジスト法や 3 層レジスト法で使用されるスピノンガラス膜向けの珪素含有系樹脂、さらには汚染防止、不要な波長の光の除去、または液浸露光に対応するための防水を目的としたフォトレジストの上層膜向けの樹脂を使用することができ、用途に応じて適宜選択される。なお、本明細書において、「樹脂」とは、所定の構成単位を有する重合体に加え、所定の構造を有する化合物をも意味する。

本発明の一態様で用いる樹脂の重量平均分子量 (Mw) としては、好ましくは 500~50,000、より好ましくは 1,000~40,000、更に好ましくは 1,000~30,000 である。

[0027] 本発明のレジスト補助膜組成物において、成分 (A) の含有量は、当該レジスト補助膜組成物の全量 (100 質量%) 基準で、45 質量%以下、42 質量%以下、40 質量%以下、35 質量%以下、31 質量%以下、26 質量%以下、23 質量%以下、20 質量%以下、18 質量%以下、16 質量%以下、12 質量%以下、10 質量%以下、6 質量%以下、又は 3 質量%以下と、用途に応じて適宜設定してもよい。

また、成分 (A) の含有量は、下限についても用途に応じて適宜設定されるが、当該レジスト補助膜組成物の全量 (100 質量%) 基準で、1 質量%以上、2 質量%以上、4 質量%以上、7 質量%以上、又は 10 質量%以上とすることができる。

なお、成分 (A) の含有量は、上述の上限値及び下限値のそれぞれの選択肢の中から適宜選択して、任意の組み合わせで規定することができる。

[0028] レジスト補助膜組成物は、KrF エキシマレーザーや ArF エキシマレー

ザー向けの反射防止膜またはEUVリソグラフィー向けのフォトレジスト下層膜材料、2層レジスト法や3層レジスト法で使用されるスピノンカーボン膜、3層レジスト法で使用されるスピノンガラス膜として好適に用いられる。

例えば、KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザー向けの反射防止膜またはEUVリソグラフィー向けのフォトレジスト下層膜材料とする場合等には、樹脂(A)は、ノボラック型樹脂(A1)またはエチレン性不飽和型樹脂(A2)を含むことが望ましい。

また、2層レジスト法や3層レジスト法で使用されるスピノンカーボン膜とする場合には、高炭素型樹脂(A3)、3層レジスト法で使用されるスピノンガラス膜とする場合には、珪素含有型樹脂(A4)を含むことが望ましい。

[0029] なお、本発明の一態様のレジスト補助膜組成物に含まれる樹脂(A)は、これらの樹脂(A1)、(A2)、(A3)及び(A4)から選ばれる1種のみを含有してもよく、2種以上を組みわせて含有してもよい。

また、樹脂(A)としては、樹脂(A1)、(A2)(A3)及び(A4)以外の他の樹脂を含有してもよい。

ただし、本発明の一態様で用いる樹脂(A)中の樹脂(A1)、(A2)(A3)及び(A4)の合計含有割合は、樹脂(A)の全量(100質量%)に対して、好ましくは60~100質量%、より好ましくは70~100質量%、更に好ましくは80~100質量%、より更に好ましくは90~100質量%、特に好ましくは95~100質量%である。

以下、これらの樹脂(A1)、(A2)、(A3)及び(A4)について説明する。

[0030] [ノボラック型樹脂(A1)]

本発明の一態様で用いるノボラック型樹脂(A1)としては、例えば、フェノール類と、アルデヒド類及びケトン類の少なくとも一方とを酸性触媒(例えば、塩酸、硫酸、シュウ酸等)の存在下で反応させて得られる樹脂が挙

げられる。ノボラック型樹脂（A1）は特に限定されず、公知の樹脂が使用され、例えば、公開公報2009-173623号、国際特許公報2013-024779号、国際特許公報2015-137486号で挙げられる樹脂を適用できる。

[0031] フェノール類としては、例えば、フェノール、オルトクレゾール、メタクレゾール、パラクレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、2,3,6-トリメチルフェノール、2-t-ブチルフェノール、3-t-ブチルフェノール、4-t-ブチルフェノール、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、4-t-ブチルカテコール、2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、2-プロピルフェノール、3-プロピルフェノール、4-プロピルフェノール、2-イソプロピルフェノール、2-メトキシ-5-メチルフェノール、2-t-ブチル-5-メチルフェノール、チモール、イソチモール、4,4'-ビフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、ヒドロキシアントラセン、ヒドロキシピレン、2,6-ジヒドロキシナフタレンや2,6-ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。

これらのフェノール類は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0032] アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピオンアルデヒド、 β -フェニルプロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、4-ビフェニルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド

、*p*-エチルベンズアルデヒド、3,4-ジメチルベンズアルデヒド、*p*-*n*-プロピルベンズアルデヒド、*p*-*n*-ブチルベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド等が挙げられる。

ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノン、ジフェニルケトン等が挙げられる。

これらのアルデヒド類及びケトン類は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0033] これらの中でも、本発明の一態様で用いるノボラック型樹脂(A1)としては、クレゾールと、アルデヒド類とを縮合反応させた樹脂が好ましく、メタクレゾール及びパラクレゾールの少なくとも一方と、ホルムアルデヒド及びパラホルムアルデヒドの少なくとも一方とを縮合反応させた樹脂がより好ましく、メタクレゾール及びパラクレゾールを併用すると共に、これらとホルムアルデヒド及びパラホルムアルデヒドの少なくとも一方とを縮合反応させた樹脂が更に好ましい。

メタクレゾールとパラクレゾールとを併用する場合、原料であるメタクレゾールとパラクレゾールの配合量比〔メタクレゾール/パラクレゾール〕は、質量比で、好ましくは10/90~90/10、より好ましくは20/80~80/20、更に好ましくは50/50~70/30である。

[0034] なお、本発明の一態様で用いるノボラック型樹脂(A1)は、「EP4080G」と「EP4050G」（いずれも旭有機材株式会社製、クレゾールノボラック樹脂）等の市販品を用いてもよい。

[0035] 本発明の一態様で用いるノボラック型樹脂(A1)の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは500~30,000、より好ましくは1,000~20,000、更に好ましくは1,000~15,000、より更に好ましくは1,000~10,000である。

[0036] [エチレン性不飽和型樹脂(A2)]

本発明の一態様で用いるエチレン性不飽和型樹脂(A2)は、特に限定されず、公知の樹脂が使用されるが、フェノール性水酸基含有化合物に由来す

る構成単位 (a 2-1)、及び、酸、塩基または熱の作用により分解して酸性官能基を形成し得る構成単位 (a 2-2) の少なくとも一方を有する樹脂 (A 2 a) であってもよく、構成単位 (a 2-1) 及び構成単位 (a 2-2) を共に有する共重合体であってもよい。

構成単位 (a 2-1) 及び構成単位 (a 2-2) の少なくとも一方を有する樹脂であることで、化合物 (B 1) に対する溶解性を増大させることができる。

[0037] 本発明の一態様で用いる樹脂 (A 2 a) において、構成単位 (a 2-1) 及び構成単位 (a 2-2) の合計含有割合としては、樹脂 (A 2 a) の構成単位の全量 (100モル%) に対して、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上、更に好ましくは60モル%以上、より更に好ましくは70モル%以上、特に好ましくは80モル%以上である。

[0038] また、本発明の一態様で用いる樹脂 (A 2 a) が、構成単位 (a 2-1) 及び構成単位 (a 2-2) を共に有する共重合体である場合、構成単位 (a 2-1) と構成単位 (a 2-2) との含有量比 [(a 2-1) / (a 2-2)] は、モル比で、好ましくは1/10~10/1、より好ましくは1/5~8/1、更に好ましくは1/2~6/1、より更に好ましくは1/1~4/1である。

[0039] 構成単位 (a 2-1) を構成するフェノール性水酸基含有化合物としては、例えば、ヒドロキシスチレン (o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン)、イソプロペニルフェノール (o-イソプロペニルフェノール、m-イソプロペニルフェノール、p-イソプロペニルフェノール) 等が挙げられ、ヒドロキシスチレンが好ましい。

[0040] 構成単位 (a 2-2) が酸、塩基または熱の作用により分解して形成し得る酸性官能基としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等が挙げられる。

フェノール性水酸基を形成し得る構成単位のモノマーとしては、例えば、p-(1-メトキシエトキシ)スチレン、p-(1-エトキシエトキシ)ス

チレン、 p - $(1-n$ -プロポキシエトキシ) スチレン、 p - $(1-i$ -プロポキシエトキシ) スチレン、 p - $(1$ -シクロヘキシルオキシエトキシ) スチレンや、これらの α -メチル置換体等のアセタール基で保護されたヒドロキシ(α -メチル) スチレン類； p -アセトキシスチレン、 t -ブトキシカルボニルスチレン、 t -ブトキシスチレンや、これらの α -メチル置換体等が挙げられる。

これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0041] また、カルボキシル基を形成し得る構成単位のモノマーとしては、例えば、 t -ブチル(メタ) アクリレート、テトラヒドロピラニル(メタ) アクリレート、2-メトキシブチル(メタ) アクリレート、2-エトキシエチル(メタ) アクリレート、2- t -ブトキシカルボニルエチル(メタ) アクリレート、2-ベンジルオキシカルボニルエチル(メタ) アクリレート、2-フェノキシカルボニルエチル(メタ) アクリレート、2-シクロヘキシルオキシカルボニル(メタ) アクリレート、2-イソボルニルオキシカルボニルエチル(メタ) アクリレート、2-トリシクロデカニルオキシカルボニルエチル(メタ) アクリレート等の酸分解性エステル基で保護された(メタ) アクリレート類等が挙げられる。

これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0042] これらの中でも、構成単位(a 2-2)を構成するモノマーとしては、 t -ブチル(メタ) アクリレート、テトラヒドロピラニル(メタ) アクリレート、2-シクロヘキシルオキシカルボニルエチル(メタ) アクリレート、及び p - $(1$ -エトキシエトキシ) スチレンから選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0043] 本発明の一態様で用いる樹脂(A 2 a)は、上記のように、構成単位(a 2-1)及び構成単位(a 2-2)の少なくとも一方を有する樹脂であればよいが、これら以外の他の構成単位を有してもよい。

そのような他の構成単位を構成するモノマーとしては、例えば、アルキル(メタ) アクリレート；ヒドロキシ基含有モノマー；エポキシ基含有モノマ

ー；脂環式構造含有モノマー；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類；塩化ビニル、ビニリデンクロリド等のハロゲン化オレフィン類；ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン系モノマー類；スチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -クロロスチレン、 p -メトキシスチレン等の芳香族ビニルモノマー；（メタ）アクリロニトリル、シアン化ビニリデン等のシアノ基含有ビニルモノマー；（メタ）アクリルアミド、 N ， N -ジメチル（メタ）アクリルアミド、 N ， N -ジメチロール（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド類；（メタ）アクリロイルモルホリン、 N -ビニルピロリドン、 N -ビニルカプロラクタム等のヘテロ原子含有脂環式ビニルモノマー等が挙げられる。

[0044] 前記アルキル（メタ）アクリレートとしては、構成単位（a 2-2）を構成するモノマー以外の化合物が挙げられ、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート（ n -プロピル（メタ）アクリレート、 i -プロピル（メタ）アクリレート）等が挙げられる。

[0045] 前記ヒドロキシ含有モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類等が挙げられる。

なお、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類が有するアルキル基の炭素数としては、好ましくは1~10、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6、より更に好ましくは2~4であり、当該アルキル基は、直鎖アルキル基であってもよく、分岐鎖アルキル基であってもよい。

[0046] 前記エポキシ含有モノマーとしては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、 β -メチルグリシジル（メタ）アクリレート、（3，4-エポキシシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート、3-エポキシシクロ-2-

ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステル；グリシジルクロトネート、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0047] 脂環式構造含有モノマーとしては、例えば、シクロプロピル（メタ）アクリレート、シクロブチル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘプチル（メタ）アクリレート、シクロオクチル（メタ）アクリレート等のシクロアルキル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0048] なお、本発明の一態様で用いる樹脂（A 2 a）には、脂環式構造含有モノマーに由来する構成単位として、アダマンチル（メタ）アクリレートに由来する構成単位を有する樹脂としていてもよい。当該樹脂は、樹脂（A 2 a）に該当すると共に、後述の樹脂（A 2 b）にも該当する。

[0049] また、本発明の一態様で用いる樹脂（A 2 a）には、2価以上の多価アルコール、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール等の分子中に2個以上の水酸基を有する化合物と、（メタ）アクリル酸とのエステル類、エポキシ樹脂に代表される分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物と（メタ）アクリル酸との付加物類、及び、分子中に2個以上のアミノ基を有する化合物と（メタ）アクリル酸との縮合物類から選ばれるモノマーに由来する構成単位を有していてもよい。

そのようなモノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリシクロ

デカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、N, N' -メチレンビス（メタ）アクリルアミド、ビスフェノールAのエチレングリコール付加物又はプロピルグリコール付加物のジ（メタ）アクリレート等の（ポリ）アルキレングリコール（誘導体）ジ（メタ）アクリレート類、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの（メタ）アクリル酸付加物等のエポキシ（メタ）アクリレート類が挙げられる。

[0050] 本発明の一態様で用いる樹脂（A2a）の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは400～50,000、より好ましくは1,000～40,000、更に好ましくは1,000～30,000、より更に好ましくは1,000～25,000である。

[0051] 本発明の一態様で用いる樹脂（A2）は、アダマンタン構造を有する構成単位（b2-1）を有する樹脂（A2b）であってもよく、酸の作用により分解して酸性官能基を形成し得る構成単位を有することが望ましい。また、溶媒への溶解性や基板への接着性の観点から、実用上、構成単位（b2-1）と共に、ラクトン構造を有する構成単位（b2-2）を有する共重合体であることが好ましい。

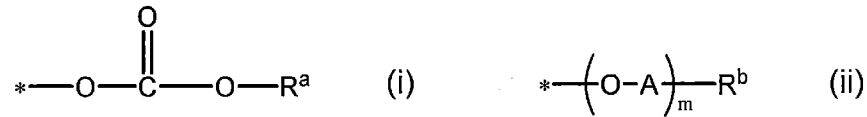
[0052] なお、構成単位（b2-1）が有するアダマンタン構造を構成する炭素原子が結合している水素原子のうち少なくとも1つは、置換基Rによって置換されていてもよい。

同様に、構成単位（b2-2）が有するラクトン構造を構成する炭素原子が結合している水素原子のうちの少なくとも1つも、置換基Rによって置換されていてもよい。

当該置換基Rとしては、例えば、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、重水素原子、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、及び下記式（i）又は（ii）で表される基等が挙げられる。

[0053]

[化2]



[0054] 上記式 (i) 又は (ii) 中、 R^a 及び R^b は、それぞれ独立して、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のヒドロキシアルキル基、又は炭素数 3～6 のシクロアルキル基である。

m は、1～10 の整数であり、好ましくは 1～6 の整数、より好ましくは 1～3 の整数、更に好ましくは 1～2 の整数である。

A は、炭素数 1～6 (好ましくは炭素数 1～4、より好ましくは 2～3) のアルキレン基である。

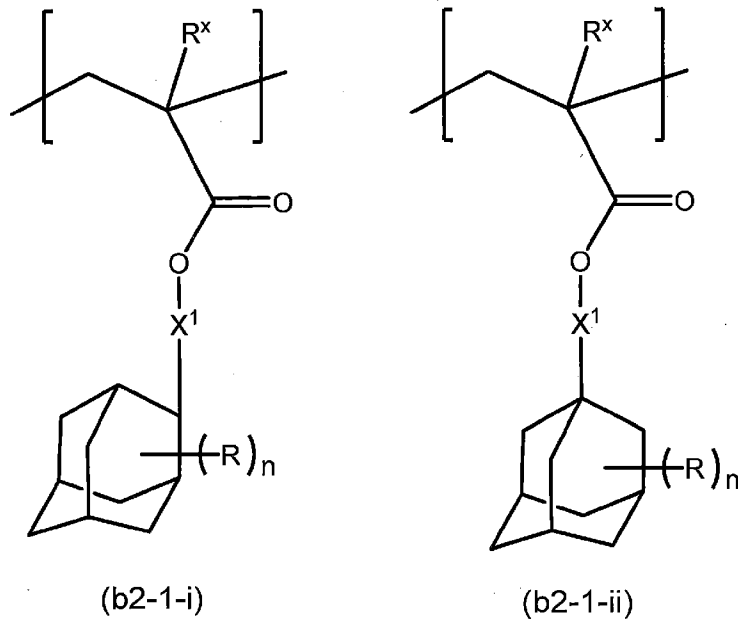
当該アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、 i -プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1, 3-ブチレン基、テトラメチレン基、1, 5-ペンチレン基、1, 4-ペンチレン基、1, 3-ペンチレン基等が挙げられる。

[0055] なお、本発明の一態様で用いる樹脂 (A 2 b) において、構成単位 (b 2-1) である、ヒドロキシ基で置換されたアダマンタン構造を有する構成単位 (b 2-1 α) の含有量が、樹脂 (A 2 b) の構成単位の全量 (100 モル%) に対して、好ましくは 50 モル%未満、より好ましくは 44 モル%未満、更に好ましくは 39 モル%未満、より更に好ましくは 34 モル%未満である。

[0056] 本発明の一態様において、構成単位 (b 2-1) は、下記式 (b 2-1-i) で表される構成単位 (b 2-1-1) もしくは下記式 (b 2-1-ii) で表される構成単位 (b 2-1-2) であることが好ましい。

[0057]

[化3]



[0058] 上記式中、 n は、それぞれ独立して、0～14の整数であり、好ましくは0～4の整数、より好ましくは0～2の整数、更に好ましくは0～1の整数である。

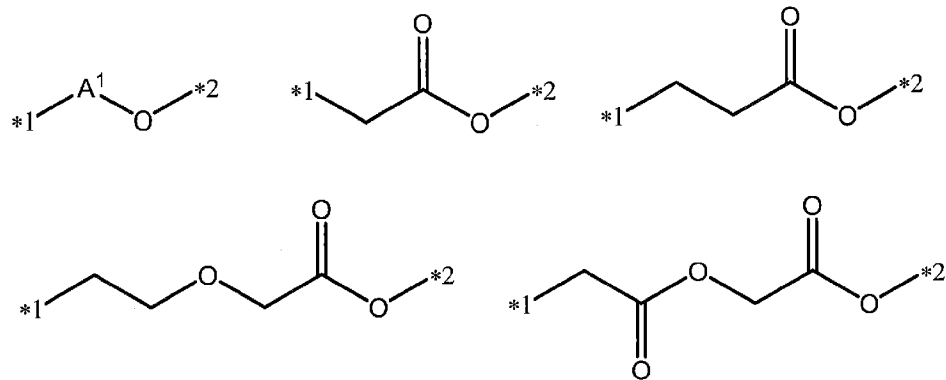
R^x は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基である。

R は、それぞれ独立して、アダマンタン構造が有してもよい置換基 R であり、具体的には上述の通りであるが、炭素数1～6のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～3のアルキル基であることがより好ましい。

X^1 は、それぞれ独立して、単結合、炭素数1～6のアルキレン基、又は下記式のいずれかで表される二価の連結基である。

[0059]

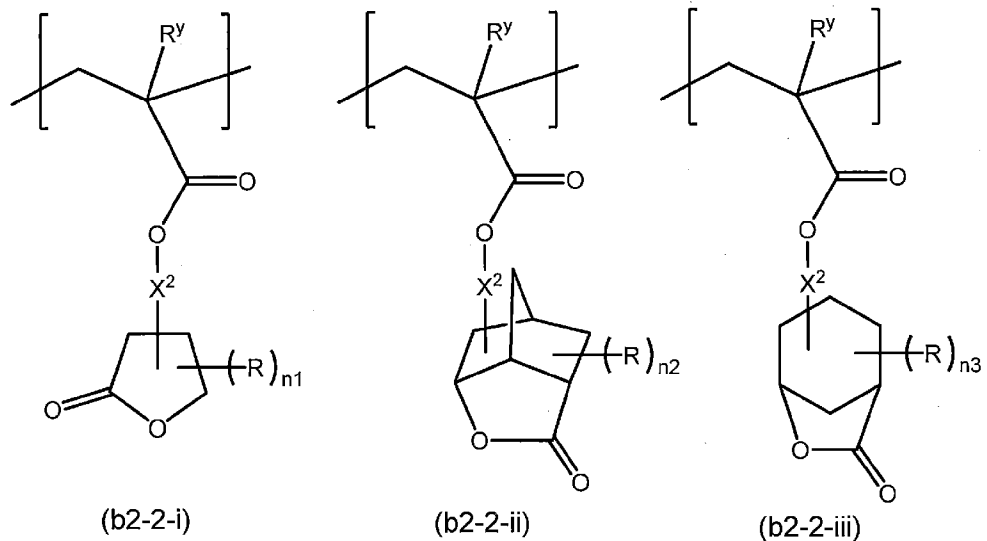
[化4]



上記式中、*1は、上記式(b2-1-i)又は(b2-1-ii)中の酸素原子との結合位置を示し、*2は、アダマンタン構造の炭素原子との結合位置を示す。A¹は、炭素数1~6のアルキレン基を示す。

[0060] また、本発明の一態様において、構成単位(b2-2)は、下記式(b2-2-i)で表される構成単位(b2-2-1)、下記式(b2-2-ii)で表される構成単位(b2-2-2)、及び下記式(b2-2-iii)で表される構成単位(b2-2-3)のいずれかであることが好ましい。

[0061] [化5]



[0062] 上記式中、n1は、0~5の整数であり、好ましくは0~2の整数、より好ましくは0~1の整数である。

n_2 は、0～9の整数であり、好ましくは0～2の整数、より好ましくは0～1の整数である。

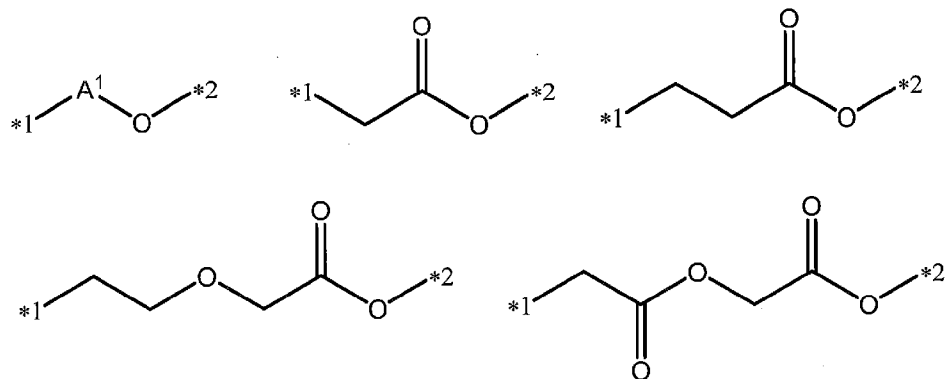
n_3 は、0～9の整数であり、好ましくは0～2の整数、より好ましくは0～1の整数である。

R^y は、水素原子又はメチル基である。

R は、それぞれ独立して、ラクトン構造が有してもよい置換基 R であり、具体的には上述の通りであるが、炭素数1～6のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～3のアルキル基であることがより好ましい。 R が複数存在する場合には、複数の R は同一の基であってもよく、互いに異なる基であってもよい。

X^2 は、単結合、炭素数1～6のアルキレン基、又は下記式のいずれかで表される二価の連結基である。

[0063] [化6]



上記式中、*1は、上記式 (b 2-2-i)、(b 2-2-ii)、又は (b 2-2-iii) 中の酸素原子との結合位置を示し、*2は、ラクトン構造の炭素原子との結合位置を示す。 A^1 は、炭素数1～6のアルキレン基を示す。

[0064] なお、本発明の一態様で用いる樹脂 (A 2 b) は、構成単位 (b 2-1) 及び (b 2-2) 以外にも、他の構成単位を有してもよい。

そのような他の構成単位としては、アルキル (メタ) アクリレート；ヒドロキシ基含有モノマー；エポキシ基含有モノマー；脂環式構造含有モノマー；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類；塩化ビニル、ビ

ニリデンクロリド等のハロゲン化オレフィン類；ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン系モノマー類；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリロイルモルホリン、N-ビニルピロリドン等のモノマーに由来する構成単位が挙げられる。これらのモノマーの詳細は、樹脂(A2a)の項目の記載と同様である。

[0065] 本発明の一態様で用いる樹脂(A2b)において、構成単位(b2-1)及び(b2-2)の合計含有量は、樹脂(A2b)の構成単位の全量(100モル%)に対して、好ましくは30~100モル%、より好ましくは50~100モル%、更に好ましくは70~100モル%、より更に好ましくは80~100モル%、特に好ましくは90~100モル%である。

[0066] 本発明の一態様で用いる樹脂(A2b)の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは400~50,000、より好ましくは2,000~40,000、更に好ましくは3,000~30,000、より更に好ましくは4,000~20,000である。

樹脂(A2b)の分子量分布(Mw/Mn)は、好ましくは6.0以下、より好ましくは5.0以下、更に好ましくは4.0以下、より更に好ましくは3.2以下であり、また、好ましくは1.01以上、より好ましくは1.05以上、更に好ましくは1.1以上である。

[0067] 本発明の一態様で用いる樹脂(A2)は、フェノール性水酸基含有化合物に由来する構成単位(a2-1)、酸、塩基または熱の作用により分解して酸性官能基を形成し得る構成単位(a2-2)、アダマンタン構造を有する構成単位(b2-1)、及びラクトン構造を有する構成単位(b2-2)のいずれか2以上の構成単位を有する樹脂(A2c)(ただし、樹脂(A2a)及び樹脂(A2b)を除く。)であってもよい。樹脂(A2c)としては、特に限定されず、公知の樹脂が使用され、例えば、図書「リソグラフィ技術 その40年」、国際特許公報2014-175275号、国際特許公報2015-115613号、国際特許公報2020-137935号、国際特

許公報2021-029395号、国際特許公報2021-029396号で挙げられる樹脂を適用できる。

[0068] 本発明の一態様で用いる樹脂(A2c)の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは500~50,000、より好ましくは2,000~40,000、更に好ましくは3,000~30,000、より更に好ましくは4,000~20,000である。

樹脂(A2c)の分子量分布(Mw/Mn)は、好ましくは6.0以下、より好ましくは5.0以下、更に好ましくは4.0以下、より更に好ましくは3.2以下であり、また、好ましくは1.01以上、より好ましくは1.05以上、更に好ましくは1.1以上である。

[0069] [高炭素型樹脂(A3)]

本発明の一態様で用いる高炭素型樹脂(A3)とは、樹脂に含まれる炭素原子の重量が全元素の重量の60%を超える樹脂である。中でも、炭素原子の重量が70%を超える樹脂が好ましく、より好ましくは80%を超える樹脂であり、更に好ましくは90%を超える樹脂である。高炭素型樹脂(A3)の具体例としては、特に限定されないが、例えば、国際公開第2020/145406号等に記載される公知の樹脂が挙げられる。

[0070] 本発明の一態様で用いる樹脂(A3)の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは400~50,000、より好ましくは2,000~40,000、更に好ましくは3,000~30,000、より更に好ましくは4,000~20,000である。

樹脂(A3)の分子量分布(Mw/Mn)は、好ましくは6.0以下、より好ましくは5.0以下、更に好ましくは4.0以下、より更に好ましくは3.2以下であり、また、好ましくは1.01以上、より好ましくは1.05以上、更に好ましくは1.1以上である。

[0071] [珪素含有系樹脂(A4)]

本発明の一態様で用いる珪素含有系樹脂(A4)とは、珪素原子を含む樹脂であれば特に限定されないが、例えば、特開2007-226170号、

特開2007-226204号等に記載される公知の樹脂が挙げられる。

[0072] 本発明の一態様で用いる樹脂(A4)の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは400~50,000、より好ましくは2,000~40,000、更に好ましくは3,000~30,000、より更に好ましくは4,000~20,000である。

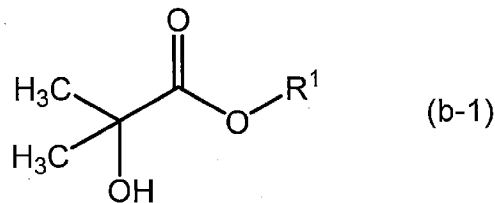
樹脂(A4)の分子量分布(Mw/Mn)は、好ましくは6.0以下、より好ましくは5.0以下、更に好ましくは4.0以下、より更に好ましくは3.2以下であり、また、好ましくは1.01以上、より好ましくは1.05以上、更に好ましくは1.1以上である。

[0073] <成分(B):溶媒>

本発明の一態様のレジスト補助膜組成物は、下記一般式(b-1)で表される化合物(B1)を含む溶媒(B)を含有する。

なお、化合物(B1)は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0074] [化7]



[0075] 上記式(b-1)中、R¹は、炭素数1~10のアルキル基である。なお、当該アルキル基は、直鎖アルキル基であってもよく、分岐鎖アルキル基であってもよい。

R¹として選択し得る、当該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、又はt-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

[0076] これらの中でも、本発明の一態様において、前記一般式(b-1)中のR¹

は、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、又は*t*-ブチル基が好ましく、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、又は*t*-ブチル基がより好ましく、*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、又は*t*-ブチル基が更に好ましく、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、又は*i*-ブチル基がより更に好ましい。

[0077] また、本発明の一態様のレジスト補助膜組成物において、成分(B)として、化合物(B1)以外の溶媒(B2)を含有してもよい。

溶媒(B2)としては、例えば、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチル-*n*-ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール類；エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールモノアセテート等のエステル結合を有する化合物；1-メトキシ2-プロパノール等の前記多価アルコール類又は前記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル等のモノアルキルエーテル又はモノフェニルエーテル等のエーテル結合を有する化合物；ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、 α -メトキシイソ酪酸メチル、 β -メトキシイソ酪酸メチル、2-エトキシイソ酪酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、 α -ホルミルオキシイソ酪酸メチル、 β -ホルミルオキシイソ酪酸メチル、3-ヒドロキシイソ酪酸メチル等の化合物(B1)以外のエステル類；アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチル

ベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族系有機溶剤；ジメチルスルホキシド（DM SO）等が挙げられる。

これらの溶媒（B 2）は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0078] ただし、厚膜のレジスト補助膜の形成が可能なフォトレジスト補助膜材料とする観点から、本発明のレジスト補助膜組成物において、成分（B）中の化合物（B 1）の含有割合は、当該レジスト補助膜組成物に含まれる成分（B）の全量（100質量%）に対して、好ましくは20～100質量%、より好ましくは30～100質量%、更に好ましくは50～100質量%、より更に好ましくは60～100質量%、特に好ましくは70～100質量%である。

[0079] なお、本発明の一態様で用いる成分（B）は、溶媒（B 2）として、 α -メトキシイソ酪酸メチル、 α -ホルミルオキシイソ酪酸メチル、 α -アセチルオキシイソ酪酸メチル、3-ヒドロキシイソ酪酸メチル、及び1-メトキシ2-プロパノールからなる群より選ばれる一種以上を含有していることが、レジスト補助膜組成物に用いられる酸発生剤の溶解性の観点から好ましい。 α -メトキシイソ酪酸メチルを含有していることは、レジスト補助膜組成物に用いられる樹脂の溶解性の観点から好ましい。 α -ホルミルオキシイソ酪酸メチル、 α -アセチルオキシイソ酪酸メチルを含有していることは、レジスト補助膜組成物に用いられる樹脂の溶解性レジスト膜の厚膜化の観点から好ましい。3-ヒドロキシイソ酪酸メチルを含有していることは、高温ベークにおいて表面状態の良好な塗布膜を得る観点から好ましい。1-メトキシ2-プロパノールを含有していることは、高い面内均一性の塗布膜を得る観点から好ましい。

なお、 α -メトキシイソ酪酸メチル、 α -ホルミルオキシイソ酪酸メチル、 α -アセチルオキシイソ酪酸メチル、3-ヒドロキシイソ酪酸メチル、または1-メトキシ2-プロパノールの混合方法は特に限定されないが、化

合物（B1）に α -メトキシイソ酪酸メチル、 α -ホルミルオキシイソ酪酸メチル、 α -アセチルオキシイソ酪酸メチル、3-ヒドロキシイソ酪酸メチル、または1-メトキシ-2-プロパノールを添加する方法、化合物（B1）の製造工程で副生または混入させて混合する方法のいずれかにより含有できる。

[0080] 溶媒（B2）の含有量としては、限定されないが、化合物（B1）の全量（100質量%）基準で、塗布膜の乾燥時間短縮による生産性向上の観点から100質量%未満が好ましく、70質量%以下、適度な乾燥時間を確保しつつ溶媒の溶解力を高める観点から60質量%以下、50質量%以下、40質量%以下、30質量%以下、20質量%以下、10質量%以下、5質量%以下、1質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下がさらに好ましく、0.01質量%以下が特に好ましい。レジスト補助膜組成物の保存安定性の向上の観点から0.0001質量%以上が好ましく、レジスト補助膜組成物の有効成分の溶解性向上の観点から0.001質量%以上がより好ましく、レジスト補助膜の欠陥を抑制する観点から0.01質量%以上がさらに好ましい。

[0081] α -メトキシイソ酪酸メチル、 α -ホルミルオキシイソ酪酸メチル、 α -アセチルオキシイソ酪酸メチル、3-ヒドロキシイソ酪酸メチル、または1-メトキシ-2-プロパノールの含有量としては、限定されないが、レジスト補助膜組成物の全量（100質量%）基準で、塗布膜の乾燥時間短縮による生産性向上の観点から100質量%未満が好ましく、70質量%以下、60質量%以下、50質量%以下、40質量%以下、30質量%以下、20質量%以下、10質量%以下、5質量%以下、1質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下がさらに好ましく、0.01質量%以下が特に好ましい。レジスト補助膜組成物の保存安定性の向上の観点から0.0001質量%以上が好ましく、レジスト補助膜組成物の有効成分の溶解性向上の観点から0.001質量%以上がより好ましく、レジスト補助膜の欠陥を抑制する観点から0.01質量%以上がさらに好ましい。

[0082] α -メトキシイソ酪酸メチル、 α -ホルミルオキシイソ酪酸メチル、 α -アセチルオキシイソ酪酸メチル、3-ヒドロキシイソ酪酸メチル、または1-メトキシ-2-プロパノールの含有量としては、化合物(B1)の全量(100質量%)基準で、レジスト補助膜組成物の乾燥時間短縮による生産性向上の観点から100質量%以下が好ましく、70質量%以下、60質量%以下、50質量%以下、40質量%以下、30質量%以下、20質量%以下、10質量%以下、5質量%以下、1質量%以下がより好ましく、0.1質量%以下がさらに好ましく、0.01質量%以下が特に好ましい。レジスト補助膜組成物の保存安定性の向上の観点から0.0001質量%以上が好ましく、レジスト補助膜組成物の有効成分の溶解性向上の観点から0.001質量%以上がより好ましく、レジスト補助膜の欠陥を抑制する観点から0.01質量%以上がさらに好ましい。

[0083] また、1-メトキシ-2-プロパノールの含有量としては、塗布膜の面内均一性の観点からは、レジスト補助膜組成物の全量(100質量%)基準で、1~98質量%であることも好ましく、16~98質量%であることもより好ましい。また、化合物(B1)の全量(100質量%)基準で1~99質量%であることも好ましく、30~99質量%であることもより好ましい。

[0084] 本発明の一態様で用いる成分(B)は、溶媒(B2)として、 α -ホルミルオキシイソ酪酸メチル、 α -アセチルオキシイソ酪酸メチル、及び3-ヒドロキシイソ酪酸メチルからなる群より選択される一つ以上を含む態様も好ましい。

[0085] 本発明のレジスト補助膜組成物において、成分(B)の含有量は、用途に応じて適宜設定されるが、当該レジスト補助膜組成物の全量(100質量%)基準で、50質量%以上、54質量%以上、58質量%以上、60質量%以上、65質量%以上、69質量%以上、74質量%以上、77質量%以上、80質量%以上、82質量%以上、84質量%以上、88質量%以上、90質量%以上、94質量%以上、又は97質量%以上とすることができる。

また、成分（B）の含有量は、成分（A）の含有量に併せて上限値は適宜設定されるが、当該レジスト補助膜組成物の全量（100質量%）基準で、99質量%以下、98質量%以下、96質量%以下、93質量%以下、91質量%以下、86質量%以下、81質量%以下、76質量%以下、71質量%以下、66質量%以下、又は61質量%以下とすることができる。

なお、成分（B）の含有量は、上述の上限値及び下限値のそれぞれの選択肢の中から適宜選択して、任意の組み合わせで規定することができる。

[0086] <成分（C）：感光剤及び酸発生剤から選ばれる添加剤>

本発明の一態様のレジスト補助膜組成物は、感光剤及び酸発生剤から選ばれる少なくとも1種の添加剤（C）を含有することが好ましい。

なお、成分（C）は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の一態様のレジスト補助膜組成物において、成分（C）の含有量は、レジスト補助膜組成物中に含まれる樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは0.01～80質量部、より好ましくは0.05～65質量部、更に好ましくは0.1～50質量部、より更に好ましくは0.5～30質量部である。

以下、成分（C）として含まれる感光剤及び酸発生剤について説明する。

[0087] [感光剤]

成分（C）として選択し得る、前記感光剤としては、一般的にレジスト補助膜組成物において、感光性成分として用いられているものであれば特に制限はない。レジスト組成物に用いられているものも使用できる。

感光剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0088] 本発明の一態様で用いる感光剤としては、例えば、酸クロライドと当該酸クロライドと縮合可能な官能基（水酸基、アミノ基等）を有する化合物との反応物が挙げられる。

酸クロライドとしては、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロライドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロライド等が挙げられ、具体的には、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライド、1,2-ナフトキノ

ンジアジド-4-スルフォニルクロライド等が挙げられる。

官能基を有する酸クロライドと縮合可能な化合物としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4,6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン等のヒドロキシベンゾフェノン類、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)プロパン等のヒドロキシフェニルアルカン類、4,4',3'',4''-テトラヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタン、4,4',2'',3'',4''-ペンタヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタン等のヒドロキシトリフェニルメタン類等が挙げられる。

なお、本発明の一態様で用いる感光剤は、「DTEP-350」(ダイソーケミックス株式会社製、ジアゾナフトキノ型感光剤)等の市販品を用いてもよい。

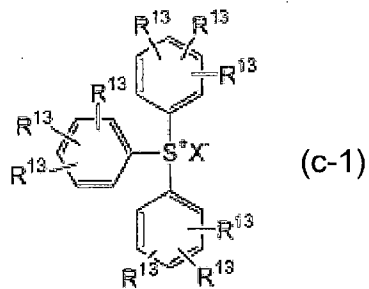
[0089] [酸発生剤]

成分(C)として選択し得る、前記酸発生剤としては、加熱することによって、または可視光線、紫外線、エキシマレーザー、電子線、極端紫外線(EUV)、X線、及びイオンビーム等の放射線の照射によって、直接的又は間接的に酸を発生し得る化合物であればよい。

具体的に好適な酸発生剤としては、下記一般式(c-1)~(c-8)のいずれかで表される化合物が好ましい。

[0090] (一般式(c-1)で表される化合物)

[化8]



[0091] 上記式 (c-1) 中、 R^{13} は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基、直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルコキシ基、ヒドロキシル基、又はハロゲン原子である。

X^- は、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、又はハロゲン置換アリール基を有する、スルホン酸イオン又はハロゲン化物イオンである。

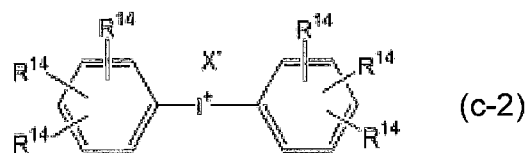
。

[0092] 前記一般式 (c-1) で表される化合物としては、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、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ- n -ブタンスルホネート、ジフェニルトリルスルホニウムノナフルオロ- n -ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ- n -オクタンスルホネート、ジフェニル-4-メチル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、ジ-2, 4, 6-トリメチル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、ジフェニル-4- t -ブトキシ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、ジフェニル-4- t -ブトキシフェニルスルホニウムノナフルオロ- n -ブタンスルホネート、ジフェニル-4-ヒドロキシ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、ビス(4-フルオロフェニル)-4-ヒドロキシ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、ジフェニル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウムノナフルオロ- n -ブタンスルホネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-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、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホ

ネート、トリ（４－フルオロフェニル）スルホニウムトリフルオロメタン
 スルホネート、トリフェニルスルホニウム *p*－トルエンスルホネート、トリ
 フェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、ジフェニル－２，４，６－トリ
 メチルフェニル－*p*－トルエンスルホネート、ジフェニル－２，４，６－トリ
 メチルフェニルスルホニウム－２－トリフルオロメチルベンゼンスルホネ
 ート、ジフェニル－２，４，６－トリメチルフェニルスルホニウム－４－トリ
 フルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニル－２，４，６－トリメ
 チルフェニルスルホニウム－２，４－ジフルオロベンゼンスルホネート、ジ
 フェニル－２，４，６－トリメチルフェニルスルホニウムヘキサフルオロベ
 ンゼンスルホネート、ジフェニルナフチルスルホニウムトリフルオロメタン
 スルホネート、ジフェニル－４－ヒドロキシフェニルスルホニウム－*p*－トル
 エンスルホネート、トリフェニルスルホニウム１０－カンファースルホネ
 ート、ジフェニル－４－ヒドロキシフェニルスルホニウム１０－カンファ
 ースルホネート、及びシクロ（１，３－パーフルオロプロパンジスルホン）イ
 ミデートからなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0093] （一般式（*c*－２）で表される化合物）

[化9]



[0094] 上記式（*c*－２）中、 R^{14} は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖、分岐
 鎖もしくは環状のアルキル基、直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルコキシ基、
 ヒドロキシル基、又はハロゲン原子である。

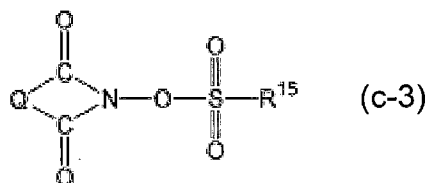
X^- は、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、又はハロゲン
 置換アリール基を有する、スルホン酸イオン又はハロゲン化物イオンである
 。

[0095] 前記一般式（*c*－２）で表される化合物としては、ビス（４－*t*－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、ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム-4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム-2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム10-カンファースルホネート、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-*n*-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-*n*-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム-4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム-2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロベンゼンスルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル) ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル) ヨードニウムベンゼンスルホネート、及びジ(4-トリフルオロメチルフェニル) ヨードニウム10-カンファースルホネートからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0096] (一般式 (c-3) で表される化合物)

[化10]



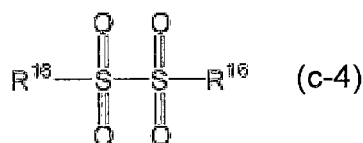
[0097] 上記式 (c-3) 中、Qはアルキレン基、アリーレン基、又はアルコキシレン基である。R¹⁵は、アルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、又はハロゲン置換アリール基である。

[0098] 前記一般式 (c-3) で表される化合物としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(n-オクタンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ビス

クロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-(1-ナフタレンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-ナフタレンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、及びN-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ) ナフチルイミドからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0099] (一般式 (c-4) で表される化合物)

[化11]



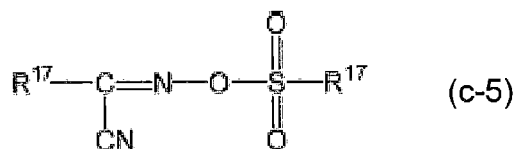
[0100] 上記式 (c-4) 中、R¹⁶は、それぞれ独立して、直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、又はアラルキル基であって、これらの基の少なくとも1つの水素は、任意の置換基によって置換されていてもよい。

[0101] 前記一般式 (c-4) で表される化合物としては、ジフェニルジスルフォン、ジ(4-メチルフェニル)ジスルフォン、ジナフチルジスルフォン、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ジスルフォン、ジ(4-ヒドロキシフェニル)ジスルフォン、ジ(3-ヒドロキシナフチル)ジスルフォン、ジ(4-フルオロフェニル)ジスルフォン、ジ(2-フルオロフェニル)ジスルフォン、

及びジ（４－トリフルオロメチルフェニル）ジスルフォンからなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0102]（一般式（c-5）で表される化合物）

[化12]

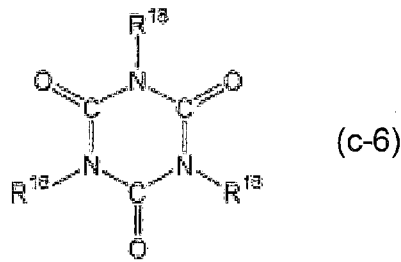


[0103] 上記式（c-5）中、R¹⁷は、それぞれ独立して、直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、又はアラルキル基であって、これらの基の少なくとも１つの水素は、任意の置換基によって置換されていてもよい。

[0104] 前記一般式（c-5）で表される化合物としては、 α -（メチルスルホニルオキシミノ）-フェニルアセトニトリル、 α -（メチルスルホニルオキシミノ）-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -（トリフルオロメチルスルホニルオキシミノ）-フェニルアセトニトリル、 α -（トリフルオロメチルスルホニルオキシミノ）-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -（エチルスルホニルオキシミノ）-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -（プロピルスルホニルオキシミノ）-4-メチルフェニルアセトニトリル、及び α -（メチルスルホニルオキシミノ）-4-ブロモフェニルアセトニトリルからなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0105]（一般式（c-6）で表される化合物）

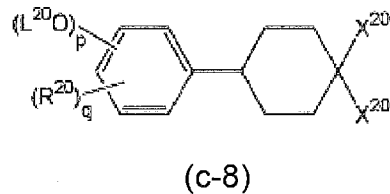
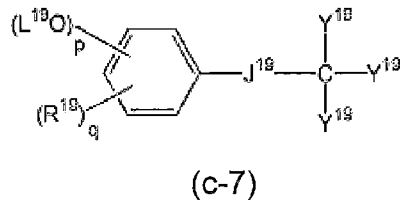
[化13]



[0106] 上記式 (c-6) 中、 R^{18} は、それぞれ独立して、1以上の塩素原子及び1以上の臭素原子を有するハロゲン化アルキル基である。当該ハロゲン化アルキル基の炭素数は、好ましくは1～5である。

[0107] (一般式 (c-7)、(c-8) で表される化合物)

[化14]



[0108] 上記式 (c-7) 及び (c-8) 中、 R^{19} 及び R^{20} は、それぞれ独立して、炭素数1～3のアルキル基 (メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基等)、炭素数3～6のシクロアルキル基 (シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、炭素数1～3のアルコキシ基 (メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等)、又は炭素数6～10のアリール基 (フェニル基、トルイル基、ナフチル基) であり、炭素数6～10のアリール基であることが好ましい。

L^{19} 及び L^{20} は、それぞれ独立して、1, 2-ナフトキノンジアジド基を有する有機基であり、具体的には、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基、1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホニル基等の1, 2-キノンジアジドスルホニル基が好ましく、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、

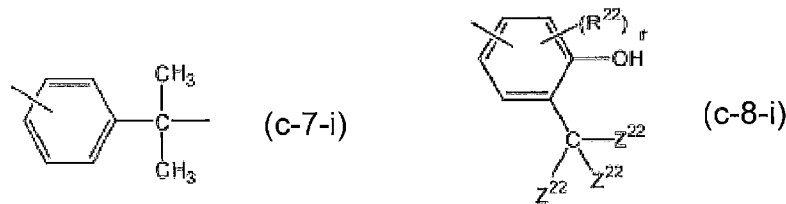
又は 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基がより好ましい。

p は 1 ~ 3 の整数、q は 0 ~ 4 の整数、かつ $1 \leq p + q \leq 5$ である。

J¹⁹ は、単結合、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキレン基、フェニレン基、下記式 (c-7-i) で表される基、カルボニル基、エステル基、アミド基、又は -O- である。

Y¹⁹ は、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 10 のアリール基であり、X²⁰ は、それぞれ独立して、下記式 (c-8-i) で表される基である。

[0109] [化15]



[0110] 上記式 (c-8-i) 中、Z²² は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、又は炭素数 6 ~ 10 のアリール基である。R²² は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 3 ~ 6 のシクロアルキル基、又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシル基であり、r は 0 ~ 3 の整数である。

[0111] 本発明の一態様で用いる酸発生剤としては、上記一般式 (c-1) ~ (c-8) のいずれかで表される化合物以外の他の酸発生剤を用いてもよい。

そのような他の酸発生剤としては、例えば、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2, 4-ジメチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホニル) 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 (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、1, 3-ビス (シクロヘキシルスルホニルアゾメチルスルホニル) プロパン、1, 4-ビス (フェニルスル

ホニルアゾメチルスルホニル)ブタン、1,6-ビス(フェニルスルホニルアゾメチルスルホニル)ヘキサン、1,10-ビス(シクロヘキシルスルホニルアゾメチルスルホニル)デカンなどのビススルホニルジアゾメタン類、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-(ビストリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-(ビストリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン、トリス(2,3-ジブロモプロピル)-1,3,5-トリアジン、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート等のハロゲン含有トリアジン誘導体等が挙げられる。

[0112] <他の添加剤>

本発明の一態様のレジスト補助膜組成物は、上述の成分(A)~(C)以外の他の成分を含有してもよい。

他の成分としては、例えば、酸架橋剤、酸拡散制御剤、溶解促進剤、溶解制御剤、増感剤、界面活性剤、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体等から選ばれる1種以上が挙げられる。

なお、これらの他の成分のそれぞれの含有量は、成分の種類や樹脂(A)の種類によって適宜選択されるが、レジスト補助膜組成物中に含まれる樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは0.001~100質量部、より好ましくは0.01~70質量部、更に好ましくは0.1~50質量部、より更に好ましくは0.3~30質量部である。

[0113] (酸架橋剤)

酸架橋剤としては、樹脂(A)と架橋し得る架橋性基を有する化合物であればよく、樹脂(A)の種類によって適宜選択される。

本発明の一態様で用いる酸架橋剤としては、例えば、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有ウレア化合物、メチロール基含有グリコールウリル化合物、メチロール基含有フェノール化合物等のメチロール基含有化合物；アルコキシアシル基含有メラミン化合物、アルコキシアシル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアシル基含有ウレア化合物、アルコキシアシル基含有グリコ

ールウリル化合物、アルコキシアルキル基含有フェノール化合物等のアルコキシアルキル基含有化合物；カルボキシメチル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有ウレア化合物、カルボキシメチル基含有グリコールウリル化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等のカルボキシメチル基含有化合物；ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、ノボラック樹脂型エポキシ化合物、レゾール樹脂型エポキシ化合物、ポリ（ヒドロキシスチレン）型エポキシ化合物等のエポキシ化合物；等が挙げられる。

これらの酸架橋剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0114]（酸拡散制御剤）

酸拡散制御剤は、酸発生剤から生じた酸のレジスト補助膜中における拡散を制御して、好ましくない化学反応を阻止する作用等を有する添加剤である。

本発明の一態様で用いる酸拡散制御剤としては、特に制限は無いが、例えば、窒素原子含有塩基性化合物、塩基性スルホニウム化合物、塩基性ヨードニウム化合物等の放射線分解性塩基性化合物が挙げられる。

これらの酸拡散制御剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0115]（溶解促進剤）

溶解促進剤は、樹脂（A）の現像液に対する溶解性を高め、現像時の樹脂（A）の溶解速度を適度に増大させる作用を有する添加剤である。

本発明の一態様で用いる溶解促進剤としては、特に制限は無いが、例えば、ビスフェノール類、トリス（ヒドロキシフェニル）メタン等のフェノール性化合物等が挙げられる。

これらの溶解促進剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0116]（溶解制御剤）

溶解制御剤は、樹脂（A）の現像液に対する溶解性が高すぎる場合に、その溶解性を制御して現像時の溶解速度を適度に減少させる作用を有する添加剤である。

本発明の一態様で用いる溶解制御剤としては、特に制限は無いが、例えば、フェナントレン、アントラセン、アセナフテン等の芳香族炭化水素類；アセトフェノン、ベンゾフェノン、フェニルナフチルケトン等のケトン類；メチルフェニルスルホン、ジフェニルスルホン、ジナフチルスルホン等のスルホン類等が挙げられる。

これらの溶解制御剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0117]（増感剤）

増感剤は、照射された放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を有する添加剤である。また、特定波長の光を吸収する作用を有する添加剤でもある。

本発明の一態様で用いる増感剤としては、例えば、ベンゾフェノン類、ピアセチル類、ピレン類、フェノチアジン類、フルオレン類等が挙げられる。

これらの増感剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0118]（界面活性剤）

界面活性剤は、レジスト補助膜組成物の塗布性やストリエーション、レジスト補助膜組成物の現像性等を改良する作用を有する添加剤である。

本発明の一態様で用いる界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、及び両性界面活性剤のいずれであってもよいが、ノニオン系界面活性剤が好ましい。ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等が挙げられる。

これらの界面活性剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0119] (有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体)

有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体は、感度劣化防止又はレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の作用を有する添加剤である。

本発明の一態様で用いる有機カルボン酸としては、特に制限は無いが、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸等が挙げられる。また、リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、例えば、リン酸、リン酸ジ-*n*-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステル等のリン酸又はそれらのエステルなどの誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸ジ-*n*-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステル等のホスホン酸又はそれらのエステルなどの誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステル等の誘導体が挙げられる。

これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0120] (他の成分)

また、本発明の一態様のレジスト補助膜組成物は、上述の他の成分以外にも、染料、顔料、接着助剤、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等を含むしてもよい。

[0121] [パターンの形成方法]

さらに、本実施形態の一つはパターン形成方法であり、当該パターン形成方法としては、基板上に、本実施形態のレジスト補助膜組成物を用いてレジスト下層膜を形成する工程(A-1)と、前記レジスト下層膜上に、少なくとも1層のフォトリソ層を形成する工程(A-2)と、前記工程(A-2)の後、前記フォトリソ層の所定の領域に放射線を照射し、現像を行う工程(A-3)と、を含む。

上述のとおり、本発明の一態様のレジスト補助膜組成物は、樹脂を含む有効成分の含有量が所定値以下に制限されているにも関わらず、各種デバイスの製造に適した厚膜のレジスト補助膜(ここでは、レジスト下層膜)を形成

し得る。

[0122] 2層レジスト法や3層レジスト法で使用されるスピノカーボン膜向けのフォトリソ下層膜材料とする場合は、本実施形態のレジスト補助膜組成物を用いてレジスト下層膜を形成する工程（B-1）と、前記レジスト下層膜上に、レジスト中間層膜を形成する工程（B-2）と、前記レジスト中間層膜上に、少なくとも1層のフォトリソ層を形成する工程（B-3）と、前記工程（B-3）の後、前記フォトリソ層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程（B-4）と、前記工程（B-4）の後、前記レジストパターンをマスクとして前記レジスト中間層膜をエッチングし、得られたレジスト中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記レジスト下層膜をエッチングし、得られたレジスト下層膜パターンをエッチングマスクとして基板をエッチングすることで基板にパターンを形成する工程（B-5）と、を含む。

[0123] 上述のレジスト下層膜は、本実施形態のレジスト補助膜組成物から形成されるものであれば、その形成方法は特に限定されず、公知の手法を適用することができる。例えば、本実施形態のレジスト補助膜組成物をスピノコートやスクリーン印刷等の公知の塗布法或いは印刷法等で基板上に付与した後、有機溶媒を揮発させる等して除去することで、レジスト下層膜を形成することができる。

[0124] レジスト下層膜の形成時には、上層レジストとのミキシング現象の発生を抑制するとともに架橋反応を促進させるために、ベークをすることが好ましい。この場合、ベーク温度は、特に限定されないが、80～600℃の範囲内であることが好ましく、より好ましくは200～400℃である。また、ベーク時間も、特に限定されないが、10～300秒間の範囲内であることが好ましい。なお、レジスト下層膜の厚さは、要求性能に応じて適宜選定することができ、特に限定されないが、通常、3～20,000nmであることが好ましく、より好ましくは10～15,000nmであり、さらに好ましくは50～1000nmである。

- [0125] 基板上にレジスト下層膜を作製した後、KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザー向けの反射防止膜またはEUVリソグラフィ向けのフォトレジスト下層膜材料とする場合は、その上に単層レジスト層を作製することが好ましい。この場合、このレジスト層を形成するためのフォトレジスト材料としては公知のものを使用することができる。
- [0126] 基板上にレジスト下層膜を作製した後、2層レジスト法や3層レジスト法で使用されるスピノンカーボン膜向けのフォトレジスト下層膜材料とする場合は、2層プロセスの場合はその上に珪素含有レジスト層、或いは通常の炭化水素からなる単層レジスト、3層プロセスの場合はその上に珪素含有中間層、さらにその上に珪素を含まない単層レジスト層を作製することが好ましい。この場合、このレジスト層を形成するためのフォトレジスト材料としては公知のものを使用することができる。
- [0127] 2層プロセス用の珪素含有レジスト材料としては、酸素ガスエッチング耐性の観点から、ベースポリマーとしてポリシルセスキオキサン誘導体又はビニルシラン誘導体等の珪素原子含有ポリマーを使用し、さらに有機溶媒、酸発生剤、必要により塩基性化合物等を含むポジ型のフォトレジスト材料が好ましく用いられる。ここで珪素原子含有ポリマーとしては、この種のレジスト材料において用いられている公知のポリマーを使用することができる。
- [0128] 3層プロセス用の珪素含有中間層としてはポリシルセスキオキサンベースの中間層が好ましく用いられる。中間層に反射防止膜として効果を持たせることによって、効果的に反射を抑えることができる傾向にある。例えば、193nm露光用プロセスにおいて、レジスト下層膜として芳香族基を多く含む基板エッチング耐性が高い材料を用いると、k値が高くなり、基板反射が高くなる傾向にあるが、中間層で反射を抑えることによって、基板反射を0.5%以下にすることができる。このような反射防止効果がある中間層としては、以下に限定されないが、193nm露光用としてはフェニル基又は珪素-珪素結合を有する吸光基を導入された、酸或いは熱で架橋するポリシルセスキオキサンが好ましく用いられる。

- [0129] また、Chemical Vapour Deposition (CVD) 法で形成した中間層を用いることもできる。CVD法で作製した反射防止膜としての効果が高い中間層としては、以下に限定されないが、例えば、SiON膜が知られている。一般的には、CVD法よりスピコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスによる中間層の形成の方が、簡便でコスト的なメリットがある。なお、3層プロセスにおける上層レジストは、ポジ型でもネガ型でもどちらでもよく、また、通常用いられている単層レジストと同じものを用いることができる。
- [0130] 前記フォトレジスト材料によりレジスト層を形成する場合には、前記レジスト下層膜を形成する場合と同様に、スピコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスが好ましく用いられる。また、レジスト材料をスピコート法等で塗布した後、通常、プリベークが行われるが、このプリベークは、80～180℃で10～300秒の範囲で行うことが好ましい。その後、常法にしたがい、露光を行い、ポストエクスポージャーベーク (PEB)、現像を行うことで、レジストパターンを得ることができる。なお、レジスト膜の厚さは特に制限されないが、一般的には、10～50,000nmが好ましく、20～20,000nmがより好ましく、さらに好ましくは50～15,000nmである。
- [0131] また、露光光は、使用するフォトレジスト材料に応じて適宜選択して用いればよい。一般的には、波長300nm以下の高エネルギー線、具体的には248nm、193nm、157nmのエキシマレーザー、3～20nmの軟X線、電子ビーム、X線等を挙げることができる。
- [0132] 上述の方法により形成されるレジストパターンは、本実施形態によるレジスト下層膜によってパターン倒れが抑制されたものとなる。そのため、本実施形態によるレジスト下層膜を用いることで、より微細なパターンを得ることができ、また、そのレジストパターンを得るために必要な露光量を低下させ得る。
- [0133] 次に、得られたレジストパターンをマスクにしてエッチングを行う。2層

プロセスにおけるレジスト下層膜のエッチングとしては、ガスエッチングが好ましく用いられる。ガスエッチングとしては、酸素ガスを用いたエッチングが好適である。酸素ガスに加えて、He、Ar等の不活性ガスや、CO、CO₂、NH₃、SO₂、N₂、NO₂、H₂ガスを加えることも可能である。また、酸素ガスを用いずに、CO、CO₂、NH₃、N₂、NO₂、H₂ガスだけでガスエッチングを行うこともできる。特に後者のガスは、パターン側壁のアンダーカット防止のための側壁保護のために好ましく用いられる。

[0134] 一方、3層プロセスにおける中間層のエッチングにおいても、ガスエッチングが好ましく用いられる。ガスエッチングとしては、上述の2層プロセスにおいて説明したものと同様のものが適用可能である。とりわけ、3層プロセスにおける中間層の加工は、フロン系のガスを用いてレジストパターンをマスクにして行うことが好ましい。その後、上述したように中間層パターンをマスクにして、例えば酸素ガスエッチングを行うことで、レジスト下層膜の加工を行うことができる。

[0135] ここで、中間層として無機ハードマスク中間層膜を形成する場合は、CVD法やALD法等で、珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素酸化窒化膜（SiON膜）が形成される。窒化膜の形成方法としては、以下に限定されないが、例えば、特開2002-334869号公報、WO2004/066377に記載された方法を用いることができる。このようなレジスト中間層膜の上に直接フォトレジスト膜を形成することができるが、レジスト中間層膜の上に有機反射防止膜（BARC）をスピコートで形成して、その上にフォトレジスト膜を形成してもよい。

[0136] 中間層として、ポリシルセスキオキサンベースの中間層も好ましく用いられる。レジスト中間層膜に反射防止膜として効果を持たせることによって、効果的に反射を抑えることができる傾向にある。ポリシルセスキオキサンベースの中間層の具体的な材料については、以下に限定されないが、例えば、特開2007-226170号、特開2007-226204号に記載されたものを用いることができる。

[0137] また、次の基板のエッチングも、常法によって行うことができ、例えば、基板が SiO_2 、 SiN であればフロン系ガスを主体としたエッチング、 $p\text{-Si}$ や Al 、 W では塩素系、臭素系ガスを主体としたエッチングを行うことができる。基板をフロン系ガスでエッチングする場合、2層レジストプロセスの珪素含有レジストと3層プロセスの珪素含有中間層は、基板加工と同時に剥離される。一方、塩素系或いは臭素系ガスで基板をエッチングした場合は、珪素含有レジスト層又は珪素含有中間層の剥離が別途行われ、一般的には、基板加工後にフロン系ガスによるドライエッチング剥離が行われる。

[0138] 本実施形態によるレジスト下層膜は、これら基板のエッチング耐性に優れる特徴がある。なお、基板は、公知のものを適宜選択して使用することができ、特に限定されないが、 Si 、 $\alpha\text{-Si}$ 、 $p\text{-Si}$ 、 SiO_2 、 SiN 、 SiON 、 W 、 TiN 、 Al 等が挙げられる。また、基板は、基材（支持体）上に被加工膜（被加工基板）を有する積層体であってもよい。このような被加工膜としては、 Si 、 SiO_2 、 SiON 、 SiN 、 $p\text{-Si}$ 、 $\alpha\text{-Si}$ 、 W 、 W-Si 、 Al 、 Cu 、 Al-Si 等種々の Low-k 膜及びそのストッパー膜等が挙げられ、通常、基材（支持体）とは異なる材質のものが用いられる。なお、加工対象となる基板或いは被加工膜の厚さは、特に限定されないが、通常、 $50\sim 1,000,000\text{nm}$ 程度であることが好ましく、より好ましくは $75\sim 500,000\text{nm}$ である。

[0139] 本発明の一態様のレジスト補助膜組成物は、レジスト中間層膜の形成に用いることもできる。本発明の別の実施形態のパターンの形成方法は、基板上に、レジスト下層膜を形成する工程（B-1）と、前記レジスト下層膜上に、本発明の実施形態のレジスト補助膜組成物を用いてレジスト中間層膜を形成する工程（B-2）と、前記レジスト中間層膜上に、少なくとも1層のフォトレジスト層を形成する工程（B-3）と、前記工程（B-3）の後、前記フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程（B-4）と、前記工程（B-4）の後、前記レジストパターンをマスクとして前記レジスト中間層膜をエッチングし、得られたレ

ジスト中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記レジスト下層膜をエッチングし、得られたレジスト下層膜パターンをエッチングマスクとして基板をエッチングすることで基板にパターンを形成する工程（B-5）と、を含む。

実施例

[0140] 以下に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に何らの制限を受けるものではない。なお、実施例中の測定値は以下の方法あるいは装置を用いて測定した。

[0141] (1) 塗膜の膜厚

レジスト補助膜組成物から形成した塗膜の膜厚は、膜厚測定システム（装置名「F20」、フィルメトリクス社製）を用いて、温度23℃、湿度50%（相対湿度）の恒温恒湿室内にて測定した。

[0142] (2) 樹脂の構成単位の含有割合

樹脂の構成単位の含有割合は、 ^{13}C -NMR（型式「JNM-ECA500」、日本電子株式会社製、125MHz）を用いて、重クロロホルムを溶媒として使用し、 ^{13}C の定量モードにて1024回の積算を行い測定した。

[0143] (3) 樹脂の重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）、分子量分布（Mw/Mn）

樹脂のMw及びMnは、ゲルパーミテーションクロマトグラフィ（GPC）にて、下記条件にて、ポリスチレンを標準物質として測定した。

- ・装置名：日立製LaChromシリーズ
- ・検出器：RI検出器L-2490
- ・カラム：東ソー製TSKgelGMHHR-M 2本+ガードカラムHHR-H
- ・溶媒：THF（安定剤含有）
- ・流速1mL/min
- ・カラム温度：40℃

そして、算出した樹脂のMwとMnとの比〔Mw/Mn〕を、当該樹脂の

分子量分布の値として算出した。

[0144] 以下の実施例及び比較例において使用した溶媒は以下のとおりである。

<成分 (B 1) >

- ・ H B M : 2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、前記一般式 (b-1) 中、R¹がメチル基である化合物。
- ・ i P H I B : 2-ヒドロキシイソ酪酸イソプロピル、前記一般式 (b-1) 中、R¹がi-プロピル基である化合物。
- ・ i B H I B : 2-ヒドロキシイソ酪酸イソブチル、前記一般式 (b-1) 中、R¹がi-ブチル基である化合物。
- ・ n B H I B : 2-ヒドロキシイソ酪酸n-ブチル、前記一般式 (b-1) 中、R¹がn-ブチル基である化合物。

<成分 (B 2) >

- ・ P G M E A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
- ・ M M P : 3-メトキシプロピオン酸メチル
- ・ n B u O A c : 酢酸n-ブチル
- ・ E L : 乳酸エチル

[0145] [ノボラック樹脂を含むレジスト補助膜組成物]

実施例 1 a ~ 4 7 a、比較例 1 a ~ 6 a

液晶樹脂として、「EP4080G」と「EP4050G」（いずれも旭有機材株式会社製）を1:1（質量比）で混合したクレゾールノボラック樹脂を使用した。

上記クレゾールノボラック樹脂84質量部と、ジアゾナフトキノン型感光剤（商品名「DTEP-350」、ダイトーケミックス株式会社製）16質量部とを、表1に示す種類及び配合比の溶媒に混合して溶解させ、表1及び表2に記載の有効成分（上記クレゾールノボラック樹脂及び感光剤）濃度としたレジスト補助膜組成物をそれぞれ調製した。

そして、調製したレジスト補助膜組成物を用いて、シリコンウェハー上に、1600rpmでスピコートして塗膜を形成し、当該塗膜に対して11

0℃にて90秒間のプレベークを行い、レジスト補助膜を形成し、そのレジスト補助膜上の任意に選択した5箇所における膜厚を測定し、その5箇所の膜厚の平均値を平均膜厚として算出した。結果を表1及び表2に示す。

[0146] [表1]

表1

	溶媒の種類・配合量		有効成分濃度 (質量%)	膜厚 (nm)
	種類	配合量 (質量%)		
実施例1a	HBM	100	25	2920
実施例2a			20	1680
実施例3a			18	1350
実施例4a			16	1050
実施例5a	iPHIB	100	22	2100
実施例6a			20	1550
実施例7a			18	1200
実施例8a	iBHIB	100	25	2850
実施例9a			22	1850
実施例10a			20	1450
実施例11a			18	1030
実施例12a	nBHIB	100	25	2450
実施例13a			22	1550
実施例14a			20	1200
比較例1a	PGMEA	100	25	1850
比較例2a			23	1480
比較例3a			21	1180
比較例4a	EL	100	25	2050
比較例5a			23	1650
比較例6a			21	1300

[0147]

[表2]

表2

	溶媒の種類・配合量				有効成分濃度 (質量%)	平均膜厚 (nm)
	種類	配合量 (質量%)	種類	配合量 (質量%)		
実施例15a	HBM	70	PGMEA	30	25	2560
実施例16a					22	1850
実施例17a					20	1460
実施例18a	HBM	30	PGMEA	70	25	2090
実施例19a					22	1550
実施例20a					20	1250
実施例21a	HBM	70	MMP	30	25	2390
実施例22a					22	1680
実施例23a					20	1390
実施例24a	HBM	30	MMP	70	25	1870
実施例25a					22	1360
実施例26a					20	1110
実施例27a	HBM	80	nBuOAc	20	25	2890
実施例28a					22	2040
実施例29a					20	1650
実施例30a	iPHIB	70	PGMEA	30	25	2450
実施例31a					22	1710
実施例32a					20	1350
実施例33a	iPHIB	30	PGMEA	70	25	2080
実施例34a					22	1490
実施例35a					20	1190
実施例36a	iBHIB	70	PGMEA	30	25	2670
実施例37a					22	1780
実施例38a					20	1280
実施例39a	iBHIB	30	PGMEA	70	25	2060
実施例40a					22	1460
実施例41a					20	1160
実施例42a	nBHIB	70	PGMEA	30	25	2560
実施例43a					22	1600
実施例44a					20	1250
実施例45a	nBHIB	30	PGMEA	70	25	2010
実施例46a					22	1360
実施例47a					20	1130

[0148] 表1より、実施例1a～14aで調製したレジスト補助膜組成物は、同程度の樹脂分濃度の比較例1b～6bのレジスト補助膜組成物に比べて、厚膜のレジスト補助膜を形成し得ることが分かる。

また、表2より、実施例15a～47aで調製したレジスト補助膜組成物

は、ノボラック樹脂の含有量が20～25質量%と少ないにも関わらず、厚膜のレジスト補助膜を形成し得ることが分かる。

[0149] [エチレン性不飽和型樹脂(0)を含むレジスト補助膜組成物]

実施例1b～35b、比較例1b～19b

エチレン性不飽和型樹脂(0)として、ヒドロキシスチレン／*t*-ブチルアクリレート＝2／1(モル比)の構成単位を有する共重合体(丸善石油化学株式会社製、 $M_w = 20,000$)を用いた。

上記共重合体と、表3及び表4に示す種類及び配合比の混合溶媒とを混合し、表3及び表4に記載の有効成分(エチレン性不飽和樹脂(0))濃度としたレジスト補助膜組成物をそれぞれ調製した。

そして、調製したレジスト補助膜組成物を用いて、シリコンウェハー上に、1600rpmでスピコートして塗膜を形成し、当該塗膜に対して110℃にて90秒間のプレバークを行い、レジスト補助膜を形成し、そのレジスト補助膜上の任意に選択した5箇所の膜厚を測定し、その5箇所の膜厚の平均値を平均膜厚として算出した。結果を表3及び表4に示す。

[0150]

[表3]

表3

	溶媒の種類	有効成分濃度 (質量%)	平均膜厚 (nm)
実施例1b	HBM	35	25700
実施例2b		30	10600
実施例3b		20	2430
実施例4b		15	1030
実施例5b		10	547
実施例6b	iPHIB	35	26000
実施例7b		30	11000
実施例8b		20	2110
実施例9b		15	834
実施例10b		10	436
実施例11b	iBHIB	35	35700
実施例12b		30	15200
実施例13b		20	2320
実施例14b		15	811
実施例15b		10	418
実施例16b	nBHIB	35	26900
実施例17b		30	12300
実施例18b		20	2100
実施例19b		15	786
実施例20b		10	400
実施例27b	HBM/nBuOAc =8/2(質量比) の混合溶媒	35	18200
実施例28b		30	8470
実施例29b		20	2350
実施例30b		10	716
実施例31b	HBM/MMP =5/5(質量比) の混合溶媒	40	25000
実施例32b		35	13500
実施例33b		30	5680
実施例34b		20	2170
実施例35b		10	562

[0151]

[表4]

表4

	溶媒の種類	有効成分濃度 (質量%)	平均膜厚 (nm)
比較例1b	PGMEA	40	21700
比較例2b		35	11200
比較例3b		30	5050
比較例4b		20	1430
比較例5b		15	555
比較例6b		10	444
比較例7b	MMP	30	4190
比較例8b		20	1350
比較例9b		15	676
比較例10b		10	378
比較例11b	nBuOAc	30	7380
比較例12b		20	2070
比較例13b		15	1010
比較例14b		10	481
比較例15b	EL	35	15300
比較例16b		30	7700
比較例17b		20	1870
比較例18b		15	777
比較例19b		10	429

[0152] 表3及び表4より、実施例1b～35bで調製したレジスト補助膜組成物は、同じ樹脂分濃度の比較例1b～19bのレジスト補助膜組成物に比べて、厚膜の補助膜レジスト膜を形成し得ることが分かる。

[0153] [エチレン性不飽和樹脂(i)～(vi)を含むレジスト補助膜組成物]
合成例1～6(エチレン性不飽和型樹脂(i)～(vi)の合成)

(1) 原料モノマー

エチレン性不飽和樹脂(i)～(vi)の合成に際し、以下の原料モノマーを用いた。各原料モノマーの構造は表5に示すとおりである。

- ・EADM：2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート
- ・MADM：2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート
- ・NML：2-メタクロイロキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0³

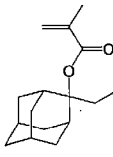
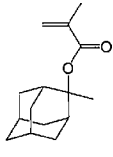
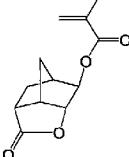
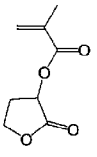
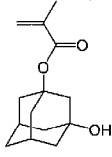
・7] ノナン-5-オン

・GBLM : α -メタクロイロキシ- γ -ブチロラクトン

・HADM : 3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート

[0154] [表5]

表5

原料モノマー	EADM	MADM	NML	GBLM	HADM
化合物名	2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート	2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート	2-メタクロイロキシ-4-オキサトリシカ [4.2.1.0 ^{3,7}]/ノナン-5-オン	α -メタクロイロキシ- γ -ブチロラクトン	3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート
構造					

[0155] (2) エチレン性不飽和型樹脂 (i) ~ (vi) の合成

300 mL の丸底フラスコ内に、表6に記載の種類及びモル比にて原料モノマーを総量10g配合し、さらにテトラヒドロフラン（和光純薬工業株式会社製、特級試薬、安定剤非含有）300gを加え、攪拌した後、30分間窒素気流下にて脱気を行った。脱気後、2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）（東京化成工業株式会社製、試薬）0.95gを添加して、窒素気流下にて60℃で、所望の分子量の樹脂が得られるように、重合反応を実施した。

反応終了後、室温（25℃）まで冷却した反応液を、大過剰のヘキサンに滴下して重合物を析出させた。析出した重合物を濾別し、得られた固体をメタノールにて洗浄した後、50℃にて24時間減圧乾燥させ、目的のエチレン性不飽和型樹脂 (i) ~ (vi) をそれぞれ得た。

得られたエチレン性不飽和型樹脂 (i) ~ (vi) について、上述の測定方法に基づき、各構成単位の含有割合、並びに、Mw、Mn及びMw/Mnを測定及び算出した。これらの結果を表6に示す。

[0156]

[表6]

表6

アクリル 型樹脂	原料モノマーの配合割合(モル比)					樹脂の構成単位の含有割合(モル%)						樹脂の分子量		
	EADM	MADM	NML	GBLM	HADM	EADM	MADM	NML	GBLM	HADM	合計	Mw	Mn	Mw/Mn
樹脂 (i)	40		40		20	32.8		38.3		28.9	100	5940	3260	1.82
樹脂 (ii)	40			40	20	30.7			43.9	25.4	100	9850	4820	2.04
樹脂 (iii)		40	40		20		38.0	37.7		24.3	100	6480	3160	2.05
樹脂 (iv)		40		40	20		23.7		44.9	31.4	100	15800	6820	2.32
樹脂 (v)		40	40		20		41.6	33.0		25.4	100	14200	7260	1.96
樹脂 (vi)		40		60			25.4		74.6		100	11500	3770	3.05

[0157] 実施例1c～18c、比較例1c～12c

上記合成例1～6で得たエチレン性不飽和型樹脂(i)～(vi)のいずれかを、表7及び8に示す種類の溶媒と混合し、表7及び8に記載の有効成分(エチレン性不飽和型樹脂(i)～(vi))濃度としたレジスト補助膜組成物をそれぞれ調製した。

そして、調製したレジスト補助膜組成物を用いて、シリコンウェハー上に、3000rpmでスピコートして塗膜を形成し、当該塗膜に対して90℃にて60秒間のプレベークを行い、レジスト補助膜を形成し、そのレジスト補助膜上の任意に選択した5箇所の膜厚を測定し、その5箇所の膜厚の平均値を平均膜厚として算出した。結果を表7及び表8に示す。

[0158]

[表7]

表7

	アクリル型樹脂	溶媒の種類	有効成分濃度 (質量%)	平均膜厚 (nm)
実施例1c	樹脂(i)	HBM	10	343
実施例2c			5	131
実施例3c			2	45.7
実施例4c	樹脂(ii)	HBM	10	373
実施例5c			5	132
実施例6c			2	42.1
実施例7c	樹脂(iii)	HBM	10	361
実施例8c			5	142
実施例9c			2	44.9
実施例10c	樹脂(iv)	HBM	10	401
実施例11c			5	142
実施例12c			2	44.7
実施例13c	樹脂(v)	HBM	10	420
実施例14c			5	143
実施例15c			2	44.1
実施例16c	樹脂(vi)	HBM	10	343
実施例17c			5	133
実施例18c			2	45.4

[0159] [表8]

表8

	アクリル型樹脂	溶媒の種類	有効成分濃度 (質量%)	平均膜厚 (nm)
比較例1c	樹脂(i)	PGMEA	10	215
比較例2c			5	95.7
比較例3c			2	28.9
比較例4c	樹脂(ii)	PGMEA	10	237
比較例5c			5	90.0
比較例6c			2	28.1
比較例7c	樹脂(iii)	PGMEA	10	232
比較例8c			5	92.3
比較例9c			2	33.9
比較例10c	樹脂(iv)	PGMEA	10	256
比較例11c			5	97.2
比較例12c			2	29.8

[0160] 表7及び表8より、実施例1c～18cで調製したレジスト補助膜組成物は、同じ樹脂分濃度の比較例1c～12cのレジスト補助膜組成物に比べて、厚膜のレジスト補助膜を形成し得ることが分かる。

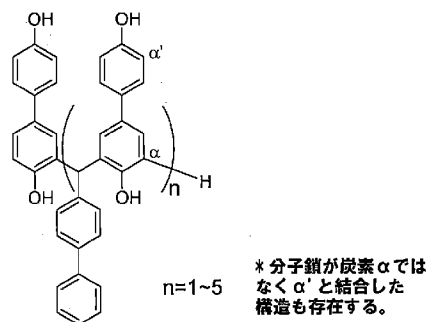
[0161] [実施例1d、比較例1d]

(下層膜組成物の調製)

表9に示す組成となるように、下層膜組成物を調製した。重合体、酸発生剤、架橋剤及び有機溶媒については以下のものを用いた。

重合体：式(R1-1)の樹脂は次のように調製した。すなわち、4,4-ビフェノール30gと、4-ビフェニルアルデヒド15gと、酢酸ブチル100mLとを仕込み、p-トルエンスルホン酸3.9gを加えて、反応液を調製した。この反応液を90℃で3時間攪拌して反応を行った。次に、反応液を濃縮し、反応溶液を400mLのn-ヘプタン中に滴下した。このようにして得られる生成樹脂を凝固精製させ、生成した白色粉末をろ過し、減圧下40℃で一晩乾燥させて下記式(R1-1)で表される樹脂を得た。

[0162] [化16]



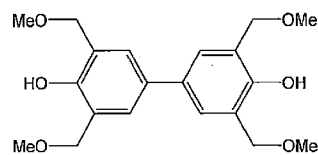
(R1-1)

酸発生剤：みどり化学社製 ジターシャリーブチルジフェニルヨードニウムナフルオロメタンスルホナート (DTDP1)

架橋剤：三和ケミカル社製 ニカラックMX270 (ニカラック)

本州化学工業社製 TMOM-BP (下記式で表される化合物)

[化17]



有機溶媒：2-ヒドロキシイソ酪酸メチル (HBM)

[0163]

[表9]

	重合体 (質量部)	溶媒 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	架橋剤 (質量部)
実施例 1 d	R 1 - 1 (10)	HBM (90)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)

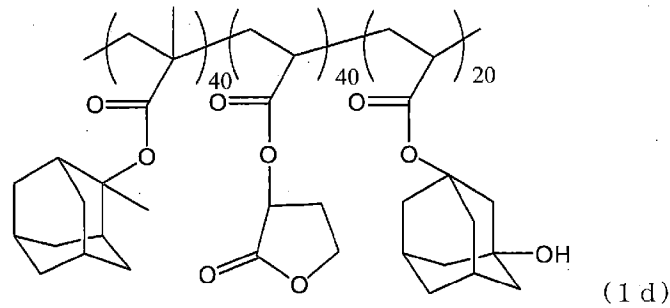
[0164] 次に、実施例 1 d で調製した下層膜組成物を膜厚 300 nm の SiO₂ 基板上に塗布して、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間ベークすることにより、膜厚 85 nm の下層膜を形成した。この下層膜上に、ArF 用レジスト溶液を塗布し、130℃で60秒間ベークすることにより、膜厚 140 nm のフォトレジスト層を形成した。

[0165] なお、ArF 用レジスト溶液としては、下記式 (1 d) の樹脂：5 質量部、トリフェニルスルホニウムノナフルオロメタンスルホナート：1 質量部、トリブチルアミン：2 質量部、及び PGMEA：92 質量部を配合して調製したものを用いた。

[0166] 下記式 (1 d) の樹脂は、次のように調製した。すなわち、2-メチルー2-メタクリロイルオキシアダマンタン 4.15 g、メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン 3.00 g、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート 2.08 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.38 g を、テトラヒドロフラン 80 mL に溶解させて反応溶液とした。この反応溶液を、窒素雰囲気下、反応温度を 63℃に保持して、22時間重合させた後、反応溶液を 400 mL の n-ヘキサン中に滴下した。このようにして得られる生成樹脂を凝固精製させ、生成した白色粉末をろ過し、減圧下 40℃で一晩乾燥させて下記式 (1 d) で表される樹脂を得た。

[0167]

[化18]



(式(1d)中、40、40、20とあるのは、各構成単位の比率を示すものであり、ブロック共重合体を示すものではない。)

[0168] 次いで、電子線描画装置（エリオニクス社製；ELS-7500，50keV）を用いて、上記フォトレジスト層を露光し、115℃で90秒間ベーク（PEB）し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で60秒間現像することにより、ポジ型のレジストパターンを得た。

[0169] [比較例1d]

レジスト下層膜の形成を行わないこと以外は、実施例1dと同様にしてフォトレジスト層をSiO₂基板上に直接形成し、ポジ型のレジストパターンを得た。

[0170] [評価]

実施例1d及び比較例1dのそれぞれについて、得られた40nmL/S（1:1）及び80nmL/S（1:1）のレジストパターンの形状を（株）日立製作所製電子顕微鏡「S-4800」を用いて観察した。現像後のレジストパターンの形状については、パターン倒れがなく、矩形性が良好なものを「良好」とし、そうでないものを「不良」として評価した。また、当該観察の結果、パターン倒れが無く、矩形性が良好な最小の線幅を解像性として評価の指標とした。さらに、良好なパターン形状を描画可能な最小の電子線エネルギー量を感度として、評価の指標とした。その結果を表10に示す。

[0171] [表10]

	レジスト補助膜組成物	解像性 (nmL/S)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	レジストパターン 形状
実施例1d	あり	40	10	良好
比較例1d	なし	81	25	不良

[0172] 表10から明らかなように、実施例1dにおけるレジストパターンは、比較例1dに比して、解像性及び感度ともに有意に優れていることが確認された。かかる結果は、レジスト補助膜組成物がレジストパターンの密着性を高めている影響によるものと考えられる。また、実施例1dは、現像後のレジストパターン形状もパターン倒れがなく、矩形性が良好であることが確認された。さらに、現像後のレジストパターン形状の相違から、実施例1dにおけるレジスト補助膜組成物は、レジスト材料との密着性がよいことが示された。

[0173] このように本実施形態の要件を満たすレジスト補助膜組成物を用いた場合は、当該要件を満たさない比較例1dに比べて、良好なレジストパターン形状を付与できる。前記した本実施形態の要件を満たす限り、実施例に記載したレジスト補助膜組成物以外についても同様の効果を示す。

[0174] [実施例2d]

実施例1dで調製したレジスト補助膜組成物を膜厚300nmのSiO₂基板上に塗布して、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間ベークすることにより、膜厚90nmのレジスト下層膜を形成した。このレジスト下層膜上に、珪素含有中間層材料を塗布し、200℃で60秒間ベークすることにより、膜厚35nmのレジスト中間層膜を形成した。さらに、このレジスト中間層膜上に、前記ArF用レジスト溶液を塗布し、130℃で60秒間ベークすることにより、膜厚150nmのフォトリソ層を形成した。なお、珪素含有中間層材料としては、特開2007-226170号公報<合成例1>に記載の珪素原子含有ポリマー（ポリマー1）を用いた。

[0175] 次に、電子線描画装置（エリオニクス社製；ELS-7500, 50k

e V) を用いて、上記フォトリソ層をマスク露光し、115℃で90秒間ベーク (PEB) し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液で60秒間現像することにより、45nmL/S (1:1) のポジ型のレジストパターンを得た。

[0176] その後、サムコインターナショナル社製「RIE-10NR」を用いて、得られたレジストパターンをマスクにして珪素含有レジスト中間層膜のドライエッチング加工を行った。続いて、得られた珪素含有レジスト中間層膜パターンをマスクにしたレジスト下層膜のドライエッチング加工と、得られたレジスト下層膜パターンをマスクにしたSiO₂膜のドライエッチング加工とを順次行った。

[0177] 各々のエッチング条件は、下記に示すとおりである。

レジストパターンのレジスト中間層膜へのエッチング条件

出力：50W

圧力：20Pa

時間：1min

エッチングガス

Arガス流量：CF₄ガス流量：O₂ガス流量=50:8:2 (sccm)

m)

レジスト中間層膜パターンのレジスト下層膜へのエッチング条件

出力：50W

圧力：20Pa

時間：2min

エッチングガス

Arガス流量：CF₄ガス流量：O₂ガス流量=50:5:5 (sccm)

m)

レジスト下層膜パターンのSiO₂膜へのエッチング条件

出力：50W

圧力：20Pa

時間：2 min

エッチングガス

Arガス流量：C₅F₁₂ガス流量：C₂F₆ガス流量：O₂ガス流量
= 50 : 4 : 3 : 1 (sccm)

[0178] <パターン形状の評価>

上記のようにして得られた実施例2dのパターン断面（エッチング後のSiO₂膜の形状）を、（株）日立製作所製電子顕微鏡「S-4800」を用いて観察したところ、本実施形態のレジスト補助膜組成物を用いた実施例は、多層レジスト加工におけるエッチング後のSiO₂膜の形状は矩形であり、欠陥も認められず良好であることが確認された。

[0179] [エチレン性不飽和型樹脂（O）及び酸発生剤を含むレジスト補助膜組成物]

表11および表12に示す配合でレジスト補助膜組成物を調製し、表11および表12に示す原料として用いた樹脂（i）～（v）および酸発生剤（i）～（iv）に対する溶解性評価を行った。

<溶媒>

HBM：2-ヒドロキシイソ酪酸メチル（三菱ガス化学社製）

αMBM：α-メトキシイソ酪酸メチル（「US2014/0275016号」を参考に合成した）

αFBM：α-ホルミルオキシイソ酪酸メチル（「WO2020/004467号」を参考に合成した）

αABM：α-アセチルオキシイソ酪酸メチル（「WO2020/004466号」を参考に合成した）

3HBM：3-ヒドロキシイソ酪酸メチル（東京化成工業社製）

iPHIB：2-ヒドロキシイソ酪酸イソプロピル（三菱ガス化学社製）

PGME：1-メトキシ-2-プロパノール（シグマアルドリッチ社製）

<樹脂>

上記方法で以下の組成（分子量）の樹脂を合成した。

(i) EADM/NML = 18/82 (M_n = 3750)

(ii) MADM/NML = 25/75 (M_n = 2740)

(iii) MADM/GBLM = 25/75 (M_n = 3770)

(iv) MADM/NML/HADM = 42/33/25 (M_n = 7260

)

(v) ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/スチレン = 3/1/1

(モル比) の構成単位を有する共重合体 (丸善石油化学株式会社製、M_w = 12,000)

<酸発生剤>

(i) WPAG-336 (富士フィルム和光純薬社製)

(ii) WPAG-367 (富士フィルム和光純薬社製)

(iii) WPAG-145 (富士フィルム和光純薬社製)

(iv) トリフェニルスルホニウム トリフルオロ-1-ブタンサルホネート (シグマーアルドリッチ社)

[0180] 表11に示す種類の溶媒中に樹脂濃度が15wt%になるように表11に示す種類の樹脂を投入し、酸発生剤濃度が1wt%になるように表11に示す種類の酸発生剤を投入し、それぞれ実施例A1-1~A1-4及び比較例A1-1のレジスト補助膜組成物を調製した。室温で24時間攪拌後の状態を目視で以下の基準で評価した。

評価S：溶解（目視で清澄な溶液を確認）

評価A：ほぼ溶解（目視でほぼ清澄な溶液を確認）

評価C：不溶（目視で濁った溶液を確認）

[0181] 表12に示す溶媒中に樹脂濃度が40wt%になるように表12に示す樹脂を投入し、酸発生剤濃度が所定の濃度になるように表12に示す種類の酸発生剤を投入し、それぞれ実施例A2-1a~A2-5d及び比較例A2-1のレジスト補助膜組成物を調製した。室温で1時間攪拌後の状態を目視で

以下の基準で評価した。

評価S：5 w t %溶解（目視で清澄な溶液を確認）

評価A：1 w t %溶解（目視で清澄な溶液を確認）

評価C：1 w t %不溶（目視で濁った溶液を確認）

結果を表11及び表12に示す。

[表11]

	溶媒	樹脂	樹脂	樹脂	樹脂
		(i)	(ii)	(iii)	(iv)
		酸発生剤	酸発生剤	酸発生剤	酸発生剤
		(iv)	(iv)	(iv)	(iv)
実施例A1-1	HBM/ α MBM (1:1 重量比)	A	A	S	S
実施例A1-2	HBM/ α FBM (1:1 重量比)	S	S	S	S
実施例A1-3	HBM/3HBM (1:1 重量比)	A	A	S	S
実施例A1-4	HBM	A	A	S	S
実施例A1-5	HBM/PGME (1:1 重量比)	A	A	S	S
比較例A1-1	PGMEA	C	C	C	C

[表12-1]

	溶媒	樹脂	樹脂	樹脂
		(v)	(v)	(v)
		酸発生剤	酸発生剤	酸発生剤
		(i)	(ii)	(iii)
実施例A 2-1 a	HBM/ α MBM (1:1 重量比)	S	S	S
実施例A 2-1 b	HBM/ α MBM (9:1 重量比)	S	S	S
実施例A 2-1 c	HBM/ α MBM (1:0.001 重量比)	S	S	S
実施例A 2-1 d	HBM/ α MBM (1:0.00005 重量比)	S	S	S
実施例A 2-2 a	HBM/ α FBM (1:1 重量比)	S	S	S
実施例A 2-2 b	HBM/ α FBM (9:1 重量比)	S	S	S

[表12-2]

実施例A 2-2 c	HBM/ α FBM (1:0.001 重量比)	S	S	S
実施例A 2-2 d	HBM/ α FBM (1:0.00005 重量比)	S	S	S
実施例A 2-3 a	HBM/3HBM (1:1 重量比)	S	S	S
実施例A 2-3 b	HBM/3HBM (9:1 重量比)	S	S	S
実施例A 2-3 c	HBM/3HBM (1:0.001 重量比)	S	S	S
実施例A 2-3 d	HBM/3HBM (1:0.00005 重量比)	S	S	S
実施例A 2-4	HBM	S	S	A
実施例A 2-5 a	HBM/PGME (1:1 重量比)	S	S	S
実施例A 2-5 b	HBM/PGME (9:1 重量比)	S	S	S
実施例A 2-5 c	HBM/PGME (1:0.001 重量比)	S	S	S
実施例A 2-5 d	HBM/PGME (1:0.00005 重量比)	S	S	S
比較例A 2-1	PGMEA	A	C	A

[0182] 表11より、実施例A1-1～A1-5で調製したレジスト補助膜組成物は、比較例A1-1のレジスト補助膜組成物に比べて、樹脂に対する溶解性が優れ、種々のレジスト補助膜組成物を調製し得ることが分かる。特に溶媒(B)が、前記溶媒(B2)として、 α FBMを含むレジスト補助膜組成物は、いずれの樹脂に対しても高い溶解性を示し好適に使用される。

[0183] 表12より、実施例A2-1a～A2-5dで調製したレジスト補助膜組成物は、比較例A2-1のレジスト補助膜組成物に比べて、酸発生剤に対する溶解性が優れ、いずれの酸発生剤を用いてもレジスト補助膜組成物を調製し得ることが分かる。特に溶媒(B)が、前記溶媒(B2)として、 α MBM、 α FBM、3HBM、又はPGMEを含むレジスト補助膜組成物は、いずれの酸発生剤に対しても高い溶解性を示し好適に使用される。

[0184] [エチレン性不飽和型樹脂(0)を含むレジスト補助膜組成物]

エチレン性不飽和型樹脂(0)として、ヒドロキシスチレン/*t*-ブチルアクリレート/スチレン=3/1/1(モル比)の構成単位を有する共重合体(丸善石油化学株式会社製、 $M_w=12,000$)を、表13に示す種類の溶媒と混合し、表13に記載の有効成分(KrF用樹脂)を濃度としたレジスト補助膜組成物をそれぞれ調製した。

そして、調製したレジスト補助膜組成物を用いて、シリコンウェハー上に、1500rpmでスピコートして塗膜を形成し、当該塗膜に対して140℃にて60秒間のプレバークを行い、レジスト補助膜を形成した。そのレジスト補助膜上の任意に選択した5箇所の膜厚を測定し、その5箇所の膜厚の平均値を平均膜厚として算出し膜厚を評価した。また、膜厚の最大値と最小値との膜厚差を平均値で割って膜均一性として評価した。結果を表13に示す。

膜厚：

評価A：20 μ m以上

評価B：15 μ m以上20 μ m未満

評価C：15 μ m未満

膜均一性：

評価A：15未満

評価B：15以上30未満

評価C：30以上

[0185] [表13]

		濃度	膜厚	膜均一性
		wt %		
実施例A3-1a	HBM/ α MBM (1:1 重量比)	40	B	A
実施例A3-1b	HBM/ α MBM (1:1 重量比)	45	A	A
実施例A3-1c	HBM/ α MBM (1:0.001 重量比)	45	A	A
実施例A3-2a	HBM/ α FBM (1:1 重量比)	40	A	A
実施例A3-2b	HBM/ α FBM (1:2 重量比)	40	A	B
実施例A3-2c	HBM/ α FBM (1:0.001 重量比)	40	A	A
実施例A3-3a	HBM/3HBM (1:1 重量比)	40	B	A
実施例A3-3b	HBM/3HBM (9:1 重量比)	40	B	A
実施例A3-3c	HBM/3HBM (1:0.001 重量比)	40	B	A
実施例A3-4a	HBM	40	B	A
実施例A3-4b	HBM	45	B	B
実施例A3-5a	HBM/PGME (1:1 重量比)	40	B	A
実施例A3-5b	HBM/PGME (9:1 重量比)	45	B	A
実施例A3-5c	HBM/PGME (1:0.001 重量比)	45	B	A
比較例A3-1a	PGMEA	40	C	-
比較例A3-1b	PGMEA	45	C	-

[0186] 表13より、実施例A3-1a~A3-5cで調製したレジスト補助膜組成物は、比較例A3-1a~A3-1bのレジスト補助膜組成物に比べて、

厚膜のレジスト補助膜を形成し得ることが分かる。特に溶媒（B）が、前記溶媒（B2）として、 α MBM、 α FBM、3HBM、またはPGMEを含むレジスト補助膜組成物は、いずれも膜均一性に優れ好適に使用される。また、 α FBMを含むレジスト補助膜組成物は、樹脂濃度が40wt%の場合に膜厚を20 μ m以上にすることができ好適に使用される。さらには α MBMを含むレジスト補助膜組成物は、樹脂濃度を45wt%とし、膜厚を20 μ m以上とすることができ好適に使用される。

[0187] <レジスト補助膜組成物の面内均一性評価>

前記KrF用樹脂（ヒドロキシスチレン／*t*-ブチルアクリレート／スチレン＝3／1／1（モル比）の構成単位を有する共重合体（丸善石油化学株式会社製、Mw＝12,000））を、表14に示す種類の溶媒と混合し、表14に記載の有効成分（KrF用樹脂）を濃度としたレジスト補助膜組成物をそれぞれ調製した。

そして、調製したレジスト補助膜組成物を用いて、シリコンウェハー上に、メインスピンドル1200rpmで塗膜を形成し、当該塗膜に対して110℃にて90秒間のプレベークを行い、平均膜厚7.2 μ mのレジスト補助膜を形成した。そのレジスト補助膜上の直径方向に3mm間隔で50点の膜厚を測定した。膜厚の標準偏差の3倍を平均膜厚で割り、膜厚ムラ3 σ を算出して面内均一性を評価した。結果を表14に示す。

面内均一性：

評価A：3 σ ≤ 0.02未満

評価B：0.02以上0.04未満

評価C：0.04以上

[表14]

		濃度	面内均一性
		w t %	
実施例A 4-1 a	HBM/PGME (3:7 重量比)	30.9	A
実施例A 4-1 b	HBM/PGME (7:3 重量比)	30.1	A
実施例A 4-2 a	HBM	29.4	B
比較例A 4-1 a	PGME	31.8	C

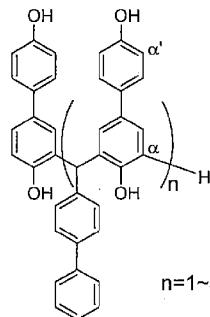
[0188] [レジストパターン評価]

(レジスト補助膜組成物の調製)

表15に示す組成となるように、レジスト補助膜組成物を調製した。重合体、酸発生剤、架橋剤及び有機溶媒については以下のものを用いた。

重合体：式(R1-1)の樹脂は次のように調製した。すなわち、4,4-ビフェノール30gと、4-ビフェニルアルデヒド15gと、酢酸ブチル100mLとを仕込み、p-トルエンスルホン酸3.9gを加えて、反応液を調製した。この反応液を90℃で3時間攪拌して反応を行った。次に、反応液を濃縮し、反応溶液を400mLのn-ヘプタン中に滴下した。このようにして得られる生成樹脂を凝固精製させ、生成した白色粉末をろ過し、減圧下40℃で一晩乾燥させて下記式(R1-1)で表される樹脂を得た。

[0189] [化19]



n=1~5

*分子鎖が炭素αではなくα'と結合した構造も存在する。

(R1-1)

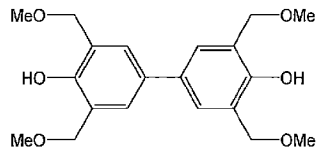
酸発生剤：みどり化学社製 ジターシャリーブチルジフェニルヨードニウ

ムノナフルオロメタンスルホナート (DTDP I)

架橋剤：三和ケミカル社製 ニカラックMX270 (ニカラック)

本州化学工業社製 TMOM-BP (下記式で表される化合物)

[化20]



有機溶媒：2-ヒドロキシイソ酪酸メチル (HBM)

α -メトキシイソ酪酸メチル (α MBM)

α -ホルミルオキシイソ酪酸メチル (α FBM)

3-ヒドロキシイソ酪酸メチル (3HBM)

2-ヒドロキシイソ酪酸イソプロピル (iPHIB)

1-メトキシ-2-プロパノール (PGME)

[0190]

[表15-1]

	重合体 (質量部)	有機溶媒(B1) (質量部)	有機溶媒(B2) (質量部)	酸発生剤 (質量部)	架橋剤 (質量部)
実施例A5-1	R1-1 (10)	HBM (45)	α MBM (45)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
実施例A5-2	R1-1 (10)	HBM (45)	α FBM (45)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
実施例A5-3	R1-1 (10)	HBM (45)	3HBM (45)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
実施例A5-4	R1-1 (10)	HBM (90)	—	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
実施例A5-5	R1-1 (10)	iPHIB (90)	—	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
実施例A5-6	R1-1 (10)	iPHIB (45)	3HBM (45)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
実施例A5-7	R1-1 (10)	HBM (45)	α ABM (45)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
実施例A5-8	R1-1 (10)	HBM (89)	α MBM (1)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
実施例A5-9	R1-1 (10)	HBM (89.995)	α MBM (0.005)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
実施例A5-10	R1-1 (10)	HBM (89)	α FBM (1)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
実施例A5-11	R1-1 (10)	HBM (89.995)	α FBM (0.005)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
実施例A5-12	R1-1 (10)	HBM (89)	3HBM (1)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
実施例A5-13	R1-1 (10)	HBM (89.995)	3HBM (0.005)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
実施例A5-14	R1-1 (10)	HBM (45)	PGME (45)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)

[表15-2]

実施例A5 -15	R1-1 (10)	HBM (89)	PGME (1)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)
実施例A5 -16	R1-1 (10)	HBM (89.995)	PGME (0.005)	DTDPI (0.5)	TMOM-BP (0.5)

[0191] 次に、実施例A5-1～A5-16で調製したレジスト補助膜組成物を膜厚300nmのSiO₂基板上に塗布して、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間ベークすることにより、膜厚85nmのレジスト下層膜を形成した。このレジスト下層膜上に、ArF用レジスト溶液を塗布し、130℃で60秒間ベークすることにより、膜厚140nmのフォトレジスト層を形成した。

[0192] なお、ArF用レジスト溶液としては、下記式(1d)の樹脂：5質量部、トリフェニルスルホニウムノナフルオロメタンスルホナート：1質量部、トリブチルアミン：2質量部、及びPGMEA：92質量部を配合して調製したものをを用いた。

[0193] 下記式(1d)の樹脂は、次のように調製した。すなわち、2-メチルー2-メタクリロイルオキシアダマンタン4.15g、メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン3.00g、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート2.08g、アゾビスイソブチロニトリル0.38gを、テトラヒドロフラン80mLに溶解させて反応溶液とした。この反応溶液を、窒素雰囲気下、反応温度を63℃に保持して、22時間重合させた後、反応溶液を400mLのn-ヘキサン中に滴下した。このようにして得られる生成樹脂を凝固精製させ、生成した白色粉末をろ過し、減圧下40℃で一晩乾燥させて下記式(1d)で表される樹脂を得た。

[0194]

[0198] [表16]

	レジスト補助膜組成物	解像性 (nmL/S)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	レジストパターン形状
実施例A5-1	あり	40	10	良好
実施例A5-2	あり	40	10	良好
実施例A5-3	あり	40	10	良好
実施例A5-4	あり	40	10	良好
実施例A5-5	あり	40	10	良好
実施例A5-6	あり	40	10	良好
実施例A5-7	あり	40	10	良好
実施例A5-8	あり	40	10	良好
実施例A5-9	あり	40	10	良好
実施例A5-10	あり	40	10	良好
実施例A5-11	あり	40	10	良好
実施例A5-12	あり	40	10	良好
実施例A5-13	あり	40	10	良好
実施例A5-14	あり	40	10	良好
実施例A5-15	あり	40	10	良好
実施例A5-16	あり	40	10	良好
比較例A5	なし	81	25	不良

[0199] 表16から明らかなように、実施例A5-1～A5-16におけるレジストパターンは、比較例A5に比して、解像性及び感度ともに有意に優れていることが確認された。かかる結果は、レジスト補助膜組成物がレジストパターンの密着性を高めている影響によるものと考えられる。また、実施例A5-1～A5-16は、現像後のレジストパターン形状もパターン倒れがなく、矩形性が良好であることが確認された。さらに、現像後のレジストパターン形状の相違から、実施例A5-1～A5-16におけるレジスト補助膜組成物は、レジスト材料との密着性がよいことが示された。

[0200] このように本実施形態の要件を満たすレジスト補助膜組成物を用いた場合は、当該要件を満たさない比較例A5に比べて、良好なレジストパターン形状を付与できる。前記した本実施形態の要件を満たす限り、実施例に記載したレジスト補助膜組成物以外についても同様の効果を示す。

[0201] [実施例A6-1～A6-16]

実施例A5-1～A5-16で調製したレジスト補助膜組成物を膜厚30

0 nmのSiO₂基板上に塗布して、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間ベークすることにより、膜厚90 nmのレジスト下層膜を形成した。このレジスト下層膜上に、珪素含有中間層材料を塗布し、200℃で60秒間ベークすることにより、膜厚35 nmのレジスト中間層膜を形成した。さらに、このレジスト中間層膜上に、前記ArF用レジスト溶液を塗布し、130℃で60秒間ベークすることにより、膜厚150 nmのフォトレジスト層を形成した。なお、珪素含有中間層材料としては、特開2007-226170号公報<合成例1>に記載の珪素原子含有ポリマー（ポリマー1）を用いた。

[0202] 次に、電子線描画装置（エリオニクス社製；ELS-7500，50 keV）を用いて、上記フォトレジスト層をマスク露光し、115℃で90秒間ベーク（PEB）し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で60秒間現像することにより、45 nmL/S（1：1）のポジ型のレジストパターンを得た。

[0203] その後、サムコインターナショナル社製「RIE-10NR」を用いて、得られたレジストパターンをマスクにして珪素含有レジスト中間層膜のドライエッチング加工を行った。続いて、得られた珪素含有レジスト中間層膜パターンをマスクにしたレジスト下層膜のドライエッチング加工と、得られたレジスト下層膜パターンをマスクにしたSiO₂膜のドライエッチング加工とを順次行った。

[0204] 各々のエッチング条件は、下記に示すとおりである。

レジストパターンのレジスト中間層膜へのエッチング条件

出力：50W

圧力：20Pa

時間：1min

エッチングガス

Arガス流量：CF₄ガス流量：O₂ガス流量=50：8：2（sccm）

m)

レジスト中間層膜パターンのレジスト下層膜へのエッチング条件

出力：50W

圧力：20Pa

時間：2min

エッチングガス

Arガス流量：CF₄ガス流量：O₂ガス流量=50：5：5（sccm）

レジスト下層膜パターンのSiO₂膜へのエッチング条件

出力：50W

圧力：20Pa

時間：2min

エッチングガス

Arガス流量：C₅F₁₂ガス流量：C₂F₆ガス流量：O₂ガス流量
=50：4：3：1（sccm）

[0205] <パターン形状の評価>

上記のようにして得られた実施例A6-1～A6-11、A6-14～A6-16のパターン断面（エッチング後のSiO₂膜の形状）を、（株）日立製作所製電子顕微鏡「S-4800」を用いて観察したところ、本実施形態のレジスト補助膜組成物を用いた実施例は、多層レジスト加工におけるエッチング後のSiO₂膜の形状は矩形であり、欠陥も認められず良好であることが確認された。

[0206] [段差基板埋め込み性の評価]

段差基板への埋め込み性の評価は、以下の手順で行った。

実施例A5-1～A5-6、A5-14で調製したレジスト補助膜組成物及び後述するレジスト補助膜組成物A7を膜厚150nmの60nmラインアンドスペースのSiO₂基板上に塗布して、400℃で60秒間ベークすることにより膜厚100nmのレジスト下層膜を形成した。得られたレジスト下層膜の断面を切り出し、電子線顕微鏡にて観察し、段差基板への埋め込み

性を評価した。結果を表16に示す。

<評価基準>

A : 60nmラインアンドスペースのSiO₂基板の凹凸部分に欠陥が無く、レジスト下層膜が埋め込まれている。

C : 60nmラインアンドスペースのSiO₂基板の凹凸部分に欠陥があり、レジスト下層膜が埋め込まれていない。

[0207] [平坦性の評価]

幅100nm、ピッチ150nm、深さ150nmのトレンチ（アスペクト比：1.5）及び幅5μm、深さ150nmのトレンチ（オープンスペース）が混在するSiO₂段差基板の上に、上記で得られたレジスト補助膜組成物をそれぞれ塗布した。その後、大気雰囲気下にて、400℃で120秒間焼成して、膜厚100nmのレジスト下層膜を形成した。このレジスト下層膜の形状を走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ社の「S-4800」）にて観察し、トレンチ又はスペース上におけるレジスト下層膜の膜厚の最大値と最小値の差（ΔFT）を測定した。結果を表17に示す。

<評価基準>

S : ΔFT < 10nm（平坦性最良）

A : 10nm ≤ ΔFT < 20nm（平坦性良好）

B : 20nm ≤ ΔFT < 40nm（平坦性やや良好）

C : 40nm ≤ ΔFT（平坦性不良）

[0208] [表17]

	レジスト補助膜組成物	段差埋め込み性	平坦性
実施例A7-1	実施例A5-1のもの	A	A
実施例A7-2	実施例A5-2のもの	A	A
実施例A7-3	実施例A5-3のもの	A	S
実施例A7-4	実施例A5-4のもの	A	A
実施例A7-5	実施例A5-5のもの	A	S
実施例A7-6	実施例A5-6のもの	A	S
実施例A7-7	実施例A5-14のもの	A	A
比較例A7	レジスト補助膜組成物A7	C	C

[0209] (レジスト補助膜組成物 A 7 の調製)

溶媒を、HBMから1-メトキシ-2-プロパノール (PGME) に変更し、その他は実施例 A 5-4 と同様にして、レジスト補助膜組成物 A 7 を調製した。

[0210] <段差埋め込み性および平坦性の評価>

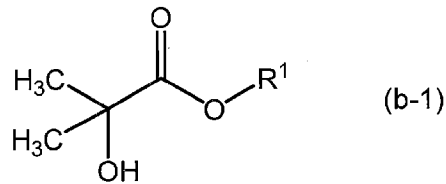
上記のようにして得られた実施例 A 7-1 ~ A 7-7 の段差埋め込み性および平坦性は良好であることが確認された。特に溶媒 (B) が、前記溶媒 (B 2) として、3 HBMを含むレジスト補助膜組成物または前記溶媒 (B 1) として、i P H I Bを含むレジスト補助膜組成物は、段差埋め込み性および平坦性に優れ好適に使用される。

[0211] 前記した本実施形態の要件を満たす限り、実施例に記載したレジスト補助膜組成物以外についても同様の効果を示す。

請求の範囲

- [請求項1] 樹脂（A）、及び下記一般式（b-1）で表される化合物（B1）を含む溶媒（B）を含有するレジスト補助膜組成物であって、
前記レジスト補助膜組成物の全量基準での有効成分の含有量が45質量%以下である、レジスト補助膜組成物。

[化1]



[上記式（b-1）中、R¹は、炭素数1～10のアルキル基である。]

- [請求項2] さらに感光剤及び酸発生剤から選ばれる少なくとも1種の添加剤（C）を含有する、請求項1に記載のレジスト補助膜組成物。
- [請求項3] 前記一般式（b-1）中のR¹が、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、又はt-ブチル基である、請求項1又は2に記載のレジスト補助膜組成物。
- [請求項4] 前記一般式（b-1）中のR¹が、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、又はt-ブチル基である、請求項1～3のいずれか一項に記載のレジスト補助膜組成物。
- [請求項5] 前記溶媒（B）が、前記化合物（B1）以外の溶媒（B2）を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載のレジスト補助膜組成物。
- [請求項6] 前記溶媒（B）が、前記溶媒（B2）として、 α -メトキシイソ酪酸メチル、 α -ホルミルオキシイソ酪酸メチル、 α -アセチルオキシイソ酪酸メチル、3-ヒドロキシイソ酪酸メチル及び1-メトキシ-2-プロパノールからなる群より選択される一つ以上を含む、請求項

5に記載のレジスト補助膜組成物。

- [請求項7] 前記溶媒（B）が、前記溶媒（B2）として、 α -メトキシイソ酪酸メチル、 α -ホルミルオキシイソ酪酸メチル、 α -アセチルオキシイソ酪酸メチル及び3-ヒドロキシイソ酪酸メチルからなる群より選択される一つ以上を含む、請求項5に記載のレジスト補助膜組成物。
- [請求項8] 前記溶媒（B2）が、前記化合物（B1）の全量（100質量%）基準で、100質量%以下含む、請求項5～7のいずれか一項に記載のレジスト補助膜組成物。
- [請求項9] 前記溶媒（B2）が、前記化合物（B1）の全量（100質量%）基準で、0.0001質量%以上含む、請求項8に記載のレジスト補助膜組成物。
- [請求項10] 前記溶媒（B2）が、レジスト補助膜組成物の全量（100質量%）基準で、100質量%未満で含む、請求項5～9のいずれか一項に記載のレジスト補助膜組成物。
- [請求項11] 前記樹脂（A）がノボラック型樹脂（A1）を含む、請求項1～10のいずれか一項に記載のレジスト補助膜組成物。
- [請求項12] 前記樹脂（A）がエチレン性不飽和型樹脂（A2）を含む、請求項1～10のいずれか一項に記載のレジスト補助膜組成物。
- [請求項13] 前記樹脂（A）が高炭素型樹脂（A3）を含む、請求項1～10のいずれか一項に記載のレジスト補助膜組成物。
- [請求項14] 前記樹脂（A）が珪素含有型樹脂（A4）を含む、請求項1～10のいずれか一項に記載のレジスト補助膜組成物。
- [請求項15] 前記レジスト補助膜が、レジスト下層膜である、請求項1～14のいずれか一項に記載のレジスト補助膜組成物。
- [請求項16] 前記レジスト補助膜が、レジスト中間層膜である、請求項1～14のいずれか一項に記載のレジスト補助膜組成物。
- [請求項17] 基板上に、請求項15に記載のレジスト補助膜組成物を用いてレジスト下層膜を形成する工程（A-1）と、

前記レジスト下層膜上に、少なくとも1層のフォトリソ層を形成する工程（A-2）と、

前記工程（A-2）の後、前記フォトリソ層の所定の領域に放射線を照射し、現像を行う工程（A-3）と、
を含むパターンの形成方法。

[請求項18]

基板上に、請求項15に記載のレジスト補助膜組成物を用いてレジスト下層膜を形成する工程（B-1）と、

前記レジスト下層膜上に、レジスト中間層膜を形成する工程（B-2）と、

前記レジスト中間層膜上に、少なくとも1層のフォトリソ層を形成する工程（B-3）と、

前記工程（B-3）の後、前記フォトリソ層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程（B-4）と、

前記工程（B-4）の後、前記レジストパターンをマスクとして前記レジスト中間層膜をエッチングし、得られたレジスト中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記レジスト下層膜をエッチングし、得られたレジスト下層膜パターンをエッチングマスクとして基板をエッチングすることで基板にパターンを形成する工程（B-5）と、
を含むパターンの形成方法。

[請求項19]

基板上に、レジスト下層膜を形成する工程（B-1）と、

前記レジスト下層膜上に、請求項16に記載のレジスト補助膜組成物を用いてレジスト中間層膜を形成する工程（B-2）と、

前記レジスト中間層膜上に、少なくとも1層のフォトリソ層を形成する工程（B-3）と、

前記工程（B-3）の後、前記フォトリソ層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程（B-4）と、

前記工程（B-4）の後、前記レジストパターンをマスクとして前記レジスト中間層膜をエッチングし、得られたレジスト中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記レジスト下層膜をエッチングし、得られたレジスト下層膜パターンをエッチングマスクとして基板をエッチングすることで基板にパターンを形成する工程（B-5）と、を含むパターンの形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/028577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C07C 25/02</i>(2006.01)i; <i>C07C 39/19</i>(2006.01)i; <i>C07C 309/06</i>(2006.01)i; <i>C08F 220/18</i>(2006.01)i; <i>C08F 220/28</i>(2006.01)i; <i>G03F 7/039</i>(2006.01)i; <i>G03F 7/11</i>(2006.01)i; <i>G03F 7/20</i>(2006.01)i; <i>G03F 7/26</i>(2006.01)i; <i>G03F 7/40</i>(2006.01)i; <i>C07C 69/54</i>(2006.01)i; <i>C07C 69/675</i>(2006.01)i; <i>C07C 69/708</i>(2006.01)i</p> <p>FI: G03F7/11 502; G03F7/11 503; G03F7/40 521; G03F7/26 511; C07C69/675; C08F220/18; G03F7/11; C07C39/19; G03F7/039 601; C07C69/708 Z; C07C309/06; C07C25/02; C08F220/28; G03F7/20 521; G03F7/20 501; C07C69/54 B</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C07C25/02; C07C39/19; C07C309/06; C08F220/18; C08F220/28; G03F7/039; G03F7/11; G03F7/20; G03F7/26; G03F7/40; C07C69/54; C07C69/675; C07C69/708		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2022</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2022</p>		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-177547 A (SHIPLEY CO., LLC) 27 June 2003 (2003-06-27)	1-11, 15, 17
Y	claims, paragraphs [0037]-[0039], [0048]-[0057], [0084], examples	7, 11, 16, 18-19
X	JP 2006-341590 A (ROHM & HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC) 21 December 2006 (2006-12-21)	1-11, 15, 17
Y	claim 9, paragraphs [0044], [0051], [0057], [0083], examples	7, 11, 16, 18-19
X	JP 2016-170338 A (JSR CORP.) 23 September 2016 (2016-09-23)	1-6, 8-10, 15-19
Y	paragraphs [0055], [0066], [0084]-[0092], examples 2, 20	7, 16, 18-19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
30 September 2022		11 October 2022
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
<p>Japan Patent Office (ISA/JP)</p> <p>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915</p> <p>Japan</p>		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/028577

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/0067437 A1 (SHIPLEY CO., LLC) 08 April 2004 (2004-04-08) claims 13-14, 18-19, 23, 28, 36-37, 45, 50, 84-86, paragraphs [0045], [0046], [0066], [0080]-[0083], [0112], examples 7, 25	1-10, 15, 17
Y		7, 11, 16, 18-19
X	JP 2019-119851 A (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC) 22 July 2019 (2019-07-22) claims 10, 12, paragraphs [0175]-[0179]	1-10, 15, 17
Y		7, 11, 16, 18-19
X	JP 2007-017970 A (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC) 25 January 2007 (2007-01-25) paragraphs [0057], [0060], [0083], [0084], examples 4-12, 14, 15	1-11, 15-19
Y		7
X	JP 2017-107185 A (ROHM & HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 15 June 2017 (2017-06-15) paragraph [0145], examples	1-11, 15, 17
Y		7, 16, 18-19
P, X	JP 2021-172819 A (ROHM & HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 01 November 2021 (2021-11-01) paragraphs [0044], [0049], [0066]-[0081]	1-11, 15-19

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

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

Document: JP 2017-107185 A (ROHM & HAAS ELECTRONIC MATERIALS KOREA LTD.) 15 June 2017, examples

(Invention 1) Claims 1-11 and 15-19

The above document (examples 14 and 15) discloses an auxiliary resist film composition (BARC composition) comprising a resin A1 (paragraph [0149], P7: novolac resin) and a solvent (B) containing a compound B1 (HBM: methyl-2-hydroxyisobutyrate) represented by general formula (b-1) and another solvent B2 (PGMEA), wherein the auxiliary resist film composition has a content of the active ingredient based on the total amount of the composition of 45% by mass or less.

The above document (paragraph [0089]) also indicates that a solvent used in an underlayer coating composition is one or more oxyisobutyrate esters, particularly methyl-2-hydroxyisobutyrate, and the compound (B1) wherein R¹ is an ethyl, propyl or butyl group is an apparent oxyisobutyrate ester of the same type as methyl-2-hydroxyisobutyrate.

Further, the above document (paragraph [0089]) indicates that a solvent used for a lower layer coating composition may be 1-methoxy-2-propanol (propylene glycol monomethyl ether), and methyl 3-hydroxyisobutyrate is an apparent solvent which is one or more oxyisobutyrate esters (which is so well known as a solvent of the same type that it is not necessary to provide any document).

It is apparent that another layer is laminated in a multilayer resist process as set forth in claims 16 and 18-19, and this feature is practically disclosed in the multilayer resist process disclosed in the above document (it should be noted that using the auxiliary resist film composition of the present application for an intermediate layer film is not supported by the examples as stated in 3. (2) below, and thus it is hard to say that claims 16 and 19 are inventions described in the specification).

Thus, claims 1-11 and 15-19 lack novelty in light of the above document, and thus do not have a special technical feature.

Consequently, claims 1-11 and 15-19 are classified as invention 1.

(Invention 2) Claim 12

Claim 12 and claim 11 classified as invention 1 share the technical feature of an "auxiliary resist film composition, comprising a resin (A) and a solvent (B) containing a compound (B1) represented by general formula (b-1), wherein the auxiliary resist film composition has a content of the active ingredient based on the total amount of the composition of 45% by mass or less".

However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the content disclosed in the above document, and thus cannot be said to be a special technical feature.

In addition, there are no other same or corresponding special technical features among these inventions.

Further, even though claim 12 is dependent on claim 1 classified as invention 1, the problem sought to be solved by the invention in claim 1 (as stated hereinbelow, the effect is unknown without defining the type of the resin A) has low relevance to the problem (see 2. below) sought to be solved which is understood from the technical feature added to claim 1, that is, the feature wherein "the resin (A) contains an ethylenically unsaturated resin (A2)".

Therefore, claim 12 is not considered to be linked to the invention in claim 1.

Further, claim 12 is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Therefore, claim 12 cannot be classified as invention 1.

Claim 12 has the special technical feature wherein "the resin (A) contains an ethylenically unsaturated resin (A2)", and thus is classified as invention 2.

(Invention 3) Claim 13

Claim 13, and claim 11 classified as invention 1 and claim 12 classified as invention 2 share the technical feature of an "auxiliary resist film composition, comprising a resin (A) and a solvent (B) containing a compound (B1) represented by general formula (b-1), wherein the auxiliary resist film composition has a content of the active ingredient based on the total amount of the composition of 45% by mass or less".

However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the content disclosed in the above document, and thus cannot be said to be a special technical feature.

In addition, there are no other same or corresponding special technical features among these inventions.

Further, even though claim 13 is dependent on claim 1 classified as invention 1, the problem sought to be solved by the invention in claim 1 (as stated hereinbelow, the effect is unknown without defining the type of the resin A)

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

has low relevance to the problem (see 3. below) sought to be solved which is understood from the technical feature added to claim 1, that is, the feature wherein "the resin (A) contains a high carbon resin (A3)".

Therefore, claim 13 is not considered to be linked to the invention in claim 1.

In addition, claim 13 is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1 or invention 2.

Therefore, claim 13 cannot be classified as either invention 1 or invention 2.

Claim 13 has the special technical feature wherein "the resin (A) contains a high carbon resin (A3)", and thus is classified as invention 3.

(Invention 4) Claim 14

Claim 14, and claim 11 classified as invention 1, claim 12 classified as invention 2 and claim 13 classified as invention 3 share the technical feature of an "auxiliary resist film composition, comprising a resin (A) and a solvent (B) containing a compound (B1) represented by general formula (b-1), wherein the auxiliary resist film composition has a content of the active ingredient based on the total amount of the composition of 45% by mass or less".

However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the content disclosed in the above document, and thus cannot be said to be a special technical feature.

In addition, there are no other same or corresponding special technical features among these inventions.

Further, even though claim 14 is dependent on claim 1 classified as invention 1, the problem sought to be solved by the invention in claim 1 (as stated hereinbelow, the effect is unknown without defining the type of the resin A) has low relevance to the problem (see 4. below) sought to be solved which is understood from the technical feature added to claim 1, that is, the feature wherein "the resin (A) contains a silicon-containing resin (A4)".

Therefore, claim 14 is not considered to be linked to the invention in claim 1.

In addition, claim 14 is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1, invention 2 or invention 3.

Therefore, claim 14 cannot be classified as any of invention 1, invention 2 and invention 3.

Claim 14 has the special technical feature wherein "the resin (A) contains a silicon-containing resin (A4)", and thus is classified as invention 4.

<Additional remarks>

The inventions in claims 11-14 share the feature (referred to as common technical feature) except for the type of the resin (A).

If the common technical feature makes a contribution over the prior art, the inventions in claims 11-14 are technically linked while including a "special technical feature", and comply with the requirement of unity of invention.

However, the "common technical feature" among the inventions in claims 11-14 does not make a contribution over the prior art in light of the disclosures in the document as stated above, and thus this technical feature cannot be said to be a special technical feature.

In addition, as stated in 1.-4. below, the auxiliary resist film composition of the present application has operations and effects which are different according to the type of the resin (A) (some operations and effects are unknown).

The present description (paragraph [0019]) describes that "auxiliary photoresist film materials used for production of various devices such as semiconductor devices and liquid crystal elements are required to have different properties according to the type of the devices. Because of this, there are needs for auxiliary photoresist film materials that allow formation of auxiliary resist films suitable for production of various devices".

However, the fact that different properties (effects) are required according to the type of devices means that the problems sought to be solved are not related. The inventions in claims 11-14 not only are unable to make a contribution over the prior art by the "common technical feature" but also provide different operations and effects according to the type of the resin (A), and thus do not comply with the requirement of unity of invention.

1. The novolac resin (A1) in claim 11 is used in examples 1a-47a.

(1) In examples 1a-47a, it is demonstrated that using the auxiliary resist film compositions comprising a novolac resin (A1) allow formation of auxiliary films having an average thickness of 1,030-2,920 nm on silicon wafers (paragraphs [0145]-[0148] of the present description).

2. The ethylenically unsaturated resin (A2) in claim 12 is used in examples 1b-35b, 1c-18c, A1-1-A1-5, A2-1a-A2-5d, A3-1a-A3-5c and A4-1a-A4-2a.

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

(1) In examples 1b-35b, it is demonstrated that using the auxiliary resist film compositions comprising an ethylenically unsaturated resin (A2) allow formation of auxiliary films having an average thickness of 400-35,700 nm on silicon wafers (paragraphs [0149]-[0152] of the present description).

(2) In examples 1c-18c, it is demonstrated that using the auxiliary resist film compositions comprising an ethylenically unsaturated resin (A2) allow formation of auxiliary films having an average thickness of 42.1-420 nm on silicon wafers (paragraphs [0153]-[0160] of the present description).

(3) In examples A1-1-A1-5 and A2-1a-A2-5d, the solubility of the active ingredient is assessed upon whether or not the auxiliary resist film compositions are visually clear solutions (paragraphs [1079]-[0183] of the present description).

(4) In examples A3-1a-A3-5c, the auxiliary resist film compositions comprising an ethylenically unsaturated resin (A2) are used to form auxiliary films on silicon wafers and the film uniformity is assessed by dividing the difference between the maximum and minimum film thicknesses by the average thickness (paragraphs [0184]-[0186] of the present description).

(5) In examples A4-1a-A4-2a, the auxiliary resist film composition comprising an ethylenically unsaturated resin (A2) is used to form an auxiliary film having an average thickness of 7.2 μm (7,200 nm) on a silicon wafer and the film thickness unevenness is calculated to assess the within-wafer non-uniformity (paragraph [0187] of the present description).

3. The high carbon resin (A3) in claim 13 is used in examples 1d, 2d, A5-1-A5-16, A6-1-A6-15 and A7-1-A7-7.

(1) In example 1d and examples A5-1-A5-16, the resist pattern shapes formed on a lower layer film (85 nm: which is not particularly thick) with the auxiliary resist film composition comprising a high carbon resin (A3) are demonstrated to be satisfactory, and the auxiliary resist film composition is demonstrated to have satisfactory adhesion with a resist material (paragraphs [0161]-[0173] and [0188]-[0200] of the present description).

(2) Example 2d and examples A6-1-A6-16 describe that a lower layer film (90 nm: which is not particularly thick) made of the auxiliary resist film composition same as the one in example 1d and examples A5-1-A5-16, an intermediate layer film made of a silicon-containing intermediate layer material (of which composition is unknown other than the silicon atom-containing polymer disclosed in Japanese Patent Application Publication No. 2007-226170) and a resist pattern made of an ArF resist were formed in this order on an SiO_2 substrate, and the shape of the SiO_2 film after dry etching in the multilayer resist process is rectangle and satisfactory without obvious defects (paragraphs [0174]-[0178] and [0188]-[0205] of the present description). However, unlike example 1d and examples A5-1-A5-16, the intermediate layer film of which composition other than the polymer is unknown intervenes between the lower layer film and the resist film, and thus the operation and effect (adhesion between the lower layer film and the resist film) demonstrated in example 1d and examples A5-1-A5-16 are not exploited in example 2d and examples A6-1-A6-15, and it is unknown how the lower layer film of the present application contributes to the operation and effect of the shape of the SiO_2 film after dry etching being rectangle and without defects.

(3) In examples A7-1-A7-7, lower layer films made of the auxiliary resist film composition same as the one in examples A5-1-A5-6 and A5-14 and an auxiliary resist film composition A7 (which does not contain a solvent B, and thus falls outside of the scope of the present invention) is laminated on an SiO_2 substrate to form a lower layer film having a thickness of 100 nm (which is not particularly thick) and then gap-fill performance onto uneven substrates and flatness (difference between the maximum and minimum thicknesses of the lower layer film) are examined. However, it is unclear how and which of the auxiliary resist film compositions A5-1-A5-6 and A5-14 of the present invention and the auxiliary resist film composition A7 outside the scope of the present invention is involved in the effects (paragraphs [0206]-[0210] of the present description).

4. No example is provided in which a silicon-containing resin (A4) in claim 14 is used.

(1) The silicon-containing intermediate layer material (of which composition is unknown other than the silicon atom-containing polymer disclosed in Japanese Patent Application Publication No. 2007-226170) used in example

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

2d and examples A6-1-A6-16 is unknown for the type of the solvent, and does not fall within the scope of the present invention.

As stated above, the operation and effect confirmed for the auxiliary resist film composition of the present application is the feature of allowing formation of a thick film on a silicon wafer when the novolac resin (A1) is included, and it is unknown what the contribution would be in which process after formation of such a lower layer film.

When the ethylenically unsaturated resin (A2) is included, it is demonstrated that a thick film can be formed and a uniform film can be formed on a silicon wafer. However, it is unknown what the contribution would be in which process after formation of such a lower layer film.

When the high carbon resin (A3) is included, the operation and effect is only satisfactory adhesion between the lower layer film which is not particularly thick and a resist material. It is unknown what the contribution would be in terms of dry etching process under circumstances where the lower layer film is not in close contact with a resist material or of gap-fill performance on uneven substrates and flatness.

Inclusion of the silicon-containing resin (A4) is not supported by the examples, and thus it is unknown what the contribution would be as a lower layer film.

Even though the present description describes in paragraphs [0173], [0200] and [0211] that "same effects are exhibited with the auxiliary resist film composition other than those described in the examples", the basis for the description is unknown.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: **Claims 1-11 and 15-19**

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/028577

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2003-177547	A	27 June 2003	US 2012/0034562 claims, examples	A1
				EP 1298493	A2
				TW 594418	B
				KR 10-2003-0051190	A
				CN 1482192	A
				KR 10-2010-0137397	A
JP	2006-341590	A	21 December 2006	US 2006/0228646 claims, examples	A1
				EP 1705519	A2
				KR 10-2006-0101416	A
				CN 1847982	A
				TW 200643638	A
JP	2016-170338	A	23 September 2016	(Family: none)	
US	2004/0067437	A1	08 April 2004	(Family: none)	
JP	2019-119851	A	22 July 2019	US 2019/0202955 claims	A1
				CN 109988259	A
				KR 10-2019-0082663	A
				TW 201930283	A
JP	2007-017970	A	25 January 2007	US 2007/0042289 examples	A1
				EP 1742108	A1
				KR 10-2007-0005882	A
				CN 1900824	A
				TW 200722931	A
JP	2017-107185	A	15 June 2017	US 2017/0153547 examples	A1
				CN 106814543	A
				KR 10-2017-0071412	A
				TW 201721288	A
JP	2021-172819	A	01 November 2021	US 2021/0324122 examples	A1
				CN 113527571	A
				KR 10-2021-0128920	A

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C07C 25/02(2006.01)i; C07C 39/19(2006.01)i; C07C 309/06(2006.01)i; C08F 220/18(2006.01)i; C08F 220/28(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/11(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/26(2006.01)i; G03F 7/40(2006.01)i; C07C 69/54(2006.01)i; C07C 69/675(2006.01)i; C07C 69/708(2006.01)i FI: G03F7/11 502; G03F7/11 503; G03F7/40 521; G03F7/26 511; C07C69/675; C08F220/18; G03F7/11; C07C39/19; G03F7/039 601; C07C69/708 Z; C07C309/06; C07C25/02; C08F220/28; G03F7/20 521; G03F7/20 501; C07C69/54 B</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C07C25/02; C07C39/19; C07C309/06; C08F220/18; C08F220/28; G03F7/039; G03F7/11; G03F7/20; G03F7/26; G03F7/40; C07C69/54; C07C69/675; C07C69/708</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年													
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																						
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																						
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2003-177547 A (シップレーカンパニー エル エル シー) 27.06.2003 (2003 - 06 - 27) 特許請求の範囲, [0037] - [0039], [0048] - [0057], [0084], 実施例</td> <td>1-11, 15, 17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>7, 11, 16, 18-19</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2006-341590 A (ローム・アンド・ハース・エレクトロニクス・マテリアルズ, エル. エル. シー.) 21.12.2006 (2006 - 12 - 21) 請求項 9, [0044], [0051], [0057], [0083], 実施例</td> <td>1-11, 15, 17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>7, 11, 16, 18-19</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2016-170338 A (J S R株式会社) 23.09.2016 (2016 - 09 - 23) [0055], [0066], [0084] - [0092], 実施例 2, 20</td> <td>1-6, 8-10, 15-19</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>7, 16, 18-19</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" 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。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献</p>			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 2003-177547 A (シップレーカンパニー エル エル シー) 27.06.2003 (2003 - 06 - 27) 特許請求の範囲, [0037] - [0039], [0048] - [0057], [0084], 実施例	1-11, 15, 17	Y		7, 11, 16, 18-19	X	JP 2006-341590 A (ローム・アンド・ハース・エレクトロニクス・マテリアルズ, エル. エル. シー.) 21.12.2006 (2006 - 12 - 21) 請求項 9, [0044], [0051], [0057], [0083], 実施例	1-11, 15, 17	Y		7, 11, 16, 18-19	X	JP 2016-170338 A (J S R株式会社) 23.09.2016 (2016 - 09 - 23) [0055], [0066], [0084] - [0092], 実施例 2, 20	1-6, 8-10, 15-19	Y		7, 16, 18-19
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 2003-177547 A (シップレーカンパニー エル エル シー) 27.06.2003 (2003 - 06 - 27) 特許請求の範囲, [0037] - [0039], [0048] - [0057], [0084], 実施例	1-11, 15, 17																					
Y		7, 11, 16, 18-19																					
X	JP 2006-341590 A (ローム・アンド・ハース・エレクトロニクス・マテリアルズ, エル. エル. シー.) 21.12.2006 (2006 - 12 - 21) 請求項 9, [0044], [0051], [0057], [0083], 実施例	1-11, 15, 17																					
Y		7, 11, 16, 18-19																					
X	JP 2016-170338 A (J S R株式会社) 23.09.2016 (2016 - 09 - 23) [0055], [0066], [0084] - [0092], 実施例 2, 20	1-6, 8-10, 15-19																					
Y		7, 16, 18-19																					
<p>国際調査を完了した日</p> <p>30.09.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>11.10.2022</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>福田 由紀 2C 9112</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3221</p>																						

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	US 2004/0067437 A1 (シブレーカンパニー エル エル シー) 08.04.2004 (2004 - 04 - 08) 請求項 13 - 14, 18 - 19, 23, 28, 36 - 37, 45, 50, 84 - 86, [0045] - [0046], [0066], [0080] - [0083], [0112], 実施例 7, 25	1-10, 15, 17
Y		7, 11, 16, 18-19
X	JP 2019-119851 A (ローム アンド ハース エレクトロニック マテリアルズ エ ルエルシー) 22.07.2019 (2019 - 07 - 22) 請求項 10, 12, [0175] - [0179]	1-10, 15, 17
Y		7, 11, 16, 18-19
X	JP 2007-017970 A (ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ, エ ル. エル. シー.) 25.01.2007 (2007 - 01 - 25) [0057], [0060], [0083] - [0084], 実施例 4 - 12, 14 - 15	1-11, 15-19
Y		7
X	JP 2017-107185 A (ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ・コ リア・リミテッド) 15.06.2017 (2017 - 06 - 15) [0145], 実施例	1-11, 15, 17
Y		7, 16, 18-19
P, X	JP 2021-172819 A (ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ・コ リア・リミテッド) 01.11.2021 (2021 - 11 - 01) [0044], [0049], [0066] - [0081]	1-11, 15-19

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

文献：JP 2017-107185 A（ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ・コリア・リミテッド）2017.06.15 実施例

（発明1）請求項1-11, 15-19

上記文献（実施例14-15）には、樹脂A1（[0149] P7：ノボラック型樹脂）、及び一般式（b-1）で表される化合物B1（HBM：メチル-2-ヒドロキシイソブチレート）及び他の溶媒B2（PGMEA）を含む溶媒（B）を含有するレジスト補助膜組成物（BARC組成物）であって、前記レジスト補助膜組成物の全量基準での有効成分の含有量が45質量%以下である点が記載されている。

また、上記文献（[0089]）には、下地コーティング組成物の溶媒として、1つ以上のオキシイソ酪酸エステル、特にメチル-2-ヒドロキシイソブチレートを用いる点が記載されており、メチル-2-ヒドロキシイソブチレートと同列のオキシイソ酪酸エステルとして、前記化合物（B1）のR¹がエチル基、プロピル基、ブチル基であるものは、自明である。

更に、上記文献（[0089]）には、下層コーティング組成物の溶媒として、1-メトキシ-2-プロパノール（プロピレングリコールモノメチルエーテル）を用いても良い点が記載されており、上記1つ以上のオキシイソ酪酸エステルという溶媒として、3-ヒドロキシイソ酪酸メチルは自明である（文献を挙げるまでもなく従来周知の同列の溶媒である）。

請求項16, 18-19のように、多層レジスト法において、他の層を積層することは自明であって、上記文献記載の多層レジスト法においても開示されているに等しい（なお、本願のレジスト補助膜組成物を中間層膜に用いる点は、下記3.（2）で述べるように、実施例による裏付けがなく、請求項16, 19は、明細書において開示された発明とは言い難い）。

よって、請求項1-11, 15-19は、上記文献により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。

したがって、請求項1-11, 15-19を発明1に区分する。

（発明2）請求項12

請求項12は、発明1に区分された請求項11と、「樹脂（A）、及び一般式（b-1）で表される化合物（B1）を含む溶媒（B）を含有するレジスト補助膜組成物であって、前記レジスト補助膜組成物の全量基準での有効成分の含有量が45質量%以下である、レジスト補助膜組成物」という共通の技術的特徴を有している。

しかしながら、当該技術的特徴は、上記文献の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。

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

さらに、請求項12は、発明1に区分された請求項1の従属請求項であるが、請求項1に係る発明が解決しようとする課題（後述する通り、そもそも樹脂Aの種類が定まらなると効果が不明）と、請求項1に対して追加された技術的特徴である「樹脂（A）がエチレン性不飽和型樹脂（A2）を含む」点から把握される、解決しようとする課題（下記2. 参照）との関連性が低い。

このため、請求項12が、請求項1に対して、発明の関連性を有しているとは認められない。

さらに、請求項12は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項12は発明1に区分できない。

そして、請求項12は、「樹脂（A）がエチレン性不飽和型樹脂（A2）を含む」という特別な技術的特徴を有しているので、発明2に区分する。

（発明3）請求項13

請求項13は、発明1に区分された請求項11及び発明2に区分された請求項12と、「樹脂（A）、及び一般式（b-1）で表される化合物（B1）を含む溶媒（B）を含有するレジスト補助膜組成物であって、前記レジスト補助膜組成物の全量基準での有効成分の含有量が45質量%以下である、レジスト補助膜組成物」という共通の技術的特徴を有している。

しかしながら、当該技術的特徴は、上記文献の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。

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

さらに、請求項13は、発明1に区分された請求項1の従属請求項であるが、請求項1に係る発明が解決しようとする課題（後述する通り、そもそも樹脂Aの種類が定まらなると効果が不明）と、請求項

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

1 に対して追加された技術的特徴である「樹脂（A）が高炭素型樹脂（A3）を含む」点から把握される、解決しようとする課題（下記3. 参照）との関連性が低い。

このため、請求項13が、請求項1に対して、発明の関連性を有しているとは認められない。

さらに、請求項13は、発明1又は発明2に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項13は、発明1及び発明2のいずれにも区分できない。

そして、請求項13は、「樹脂（A）が高炭素型樹脂（A3）を含む」という特別な技術的特徴を有しているので、発明3に区分する。

（発明4）請求項14

請求項14は、発明1に区分された請求項11、発明2に区分された請求項12及び発明3に区分された請求項13と、「樹脂（A）、及び一般式（b-1）で表される化合物（B1）を含む溶媒（B）を含有するレジスト補助膜組成物であって、前記レジスト補助膜組成物の全量基準での有効成分の含有量が45質量%以下である、レジスト補助膜組成物」という共通の技術的特徴を有している。

しかしながら、当該技術的特徴は、上記文献の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。

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

さらに、請求項14は、発明1に区分された請求項1の従属請求項であるが、請求項1に係る発明が解決しようとする課題（後述する通り、そもそも樹脂Aの種類が定まらなると効果が不明）と、請求項1に対して追加された技術的特徴である「樹脂（A）が珪素含有型樹脂（A4）を含む」点から把握される、解決しようとする課題（下記4. 参照）との関連性が低い。

このため、請求項14が、請求項1に対して、発明の関連性を有しているとは認められない。

さらに、請求項14は、発明1、発明2又は発明3に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項14は、発明1、発明2及び発明3のいずれにも区分できない。

そして、請求項14は、「樹脂（A）が珪素含有型樹脂（A4）を含む」という特別な技術的特徴を有しているので、発明4に区分する。

<付記>

請求項11-14に係る発明は、それぞれ樹脂（A）の種類が異なり、それ以外の構成は共通する（共通する技術的事項という）。

ここで、共通する技術的事項が、先行技術に対する貢献をもたらすものであれば、請求項11-14に係る発明それぞれとの間には、「特別な技術的特徴」を含む技術的な関係があり、発明の単一性の要件は満たされる。

しかし、請求項11-14に係る発明それぞれの間には存在する「共通の技術的特徴」は、上述した通り、上記文献の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、下記1.～4. で述べるように、本願のレジスト補助膜組成物は、樹脂（A）の種類によって、得られる作用効果が異なる（作用効果が不明なものもある）。

本願明細書[0019]には、「半導体素子や液晶素子等の各種デバイスを製造する際に用いられるフォトレジスト補助膜材料には、そのデバイスの種類によって、要求される特性が異なる。そのため、各種デバイスの製造に適したレジスト補助膜の形成が可能であるフォトレジスト補助膜材料が求められている。」と記載されている。

しかし、デバイスの種類によって要求される特性（効果）が異なるということは、解決しようとする課題に関連性がないということであり、請求項11-14に係る発明は、「共通する技術的事項」によって先行技術に対する貢献をもたらさないだけでなく、樹脂（A）の種類によって、それぞれ異なる作用効果を奏するものであるから、発明の単一性の要件を満たさないものである。

1. 請求項11のノボラック型樹脂（A1）を用いた実施例は、実施例1a～47aである。

（1）実施例1a～47aでは、ノボラック型樹脂（A1）を含むレジスト補助膜組成物を用いると、シリコンウェハー上に、平均膜厚1030～2920nmの補助膜を形成できる点が確認されている（本願明細書[0145] - [0148]）。

2. 請求項12のエチレン性不飽和型樹脂（A2）を用いた実施例は、実施例1b～35b, 1c～18c, A1-1～A1-5, A2-1a～A2-5d, A3-1a～A3-5c, A4-1a～A4-2aである。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

(1) 実施例1 b～3 5 bでは、エチレン性不飽和型樹脂(A 2)を含むレジスト補助膜組成物を用いると、シリコンウェハー上に、平均膜厚4 0 0～3 5 7 0 0 nmの補助膜を形成できる点が確認されている(本願明細書 [0149] - [0152])。

(2) 実施例1 c～1 8 cでは、エチレン性不飽和型樹脂(A 2)を含むレジスト補助膜組成物を用いると、シリコンウェハー上に、平均膜厚4 2. 1～4 2 0 nmの補助膜を形成できる点が確認されている(本願明細書 [0153] - [0160])。

(3) 実施例A 1-1～A 1-5, A 2-1 a～A 2-5 dでは、レジスト補助膜組成物が、目視で清澄な溶液かどうかで、有効成分の溶解性を評価している(本願明細書 [0179] - [0183])。

(4) 実施例A 3-1 a～A 3-5 cでは、エチレン性不飽和型樹脂(A 2)を含むレジスト補助膜組成物を用いて、シリコンウェハー上に補助膜を形成し、膜厚の最大値と最小値との膜厚差を平均値で割って膜均一性を評価している(本願明細書 [0184] - [0186])。

(5) 実施例A 4-1 a～A 4-2 aでは、エチレン性不飽和型樹脂(A 2)を含むレジスト補助膜組成物を用いて、シリコンウェハー上に平均膜厚7. 2 μm (7 2 0 0 nm)の補助膜を形成し、膜厚ムラを算出して面内均一性を評価している(本願明細書 [0187])。

3. 請求項1 3の高炭素型樹脂(A 3)を用いた実施例は、実施例1 d, 2 d, A 5-1～A 5-1 6, A 6-1～A 6-1 5, A 7-1～A 7-7である。

(1) 実施例1 d、実施例A 5-1～A 5-1 6では、高炭素型樹脂(A 3)を含むレジスト補助膜組成物からなる下層膜(8 5 nm:特に厚膜ではない)の上に形成したレジストパターンの形状が良好である点が検証されており、上記レジスト補助膜組成物は、レジスト材料との密着性が良好である点が確認されている(本願明細書 [0161] - [0173]、[0188] - [0200])。

(2) 実施例2 d、実施例A 6-1～A 6-1 6では、SiO₂基板上に、実施例1 d・実施例A 5-1～A 5-1 6と同じレジスト補助膜組成物からなる下層膜(9 0 nm:特に厚膜ではない)、珪素含有中間層材料(特開2 0 0 7-2 2 6 1 7 0号公報記載の珪素原子含有ポリマー以外の組成は不明)からなる中間層膜、ArF用レジストからなるレジストパターンの順で形成し、多層レジスト加工におけるドライエッチング後のSiO₂膜の形状が矩形で欠陥も認められず良好である点が記載されている(本願明細書 [0174] - [0178]、[0188] - [0205])が、実施例1 d・実施例A 5-1～A 5-1 6とは異なり、下層膜とレジスト膜の間に、ポリマー以外の組成が不明の中間層膜が介在しているため、実施例1 d・実施例A 5-1～A 5-1 6で検証された作用効果(下層膜とレジスト材料との密着性)が、実施例2 d・実施例A 6-1～A 6-1 5では生かされておらず、ドライエッチング後のSiO₂膜の形状が矩形で欠陥も認められないという作用効果に、本願の下層膜がどのように貢献しているのか不明である。

(3) 実施例A 7-1～A 7-7では、SiO₂基板上に、実施例A 5-1～A 5-6, A 5-1 4と同じレジスト補助膜組成物からなる下層膜と、レジスト補助膜組成物A 7(溶媒Bを含まないので本願発明の範囲外)を積層して、膜厚1 0 0 nmの下層膜(特に厚膜ではない)を形成し、段差基板への埋め込み性・平坦性(下層膜の膜厚の最大値と最小値の差)を検証しているが、本願発明のレジスト補助膜組成物A 5-1～A 5-6, A 5-1 4と、本願発明の範囲外のレジスト補助膜組成物A 7のどちらがどのように効果に関わっているのか不明瞭である(本願明細書 [0206] - [0210])。

4. 請求項1 4の珪素含有型樹脂(A 4)を用いた実施例はない。

(1) 実施例2 d、実施例A 6-1～A 6-1 6で用いられた珪素含有中間層材料(特開2 0 0 7-2 2 6 1 7 0号公報記載の珪素原子含有ポリマー以外の組成は不明)は、溶媒の種類が不明であり、本願発明の範囲内のものではない。

以上の通り、本願のレジスト補助膜組成物で確認できる作用効果は、ノボラック型樹脂(A 1)を含む場合は、シリコンウェハー上に厚膜を形成できる点だけであり、このような下層膜を形成した後、どのようなプロセスでどのような貢献をするのか不明である。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

エチレン性不飽和型樹脂（A2）を含む場合は、シリコンウェハー上に、厚膜を形成できる点・均一な膜を形成できる点が検証されているが、このような下層膜を形成した後、どのようなプロセスでどのような貢献をするのか不明である。

高炭素型樹脂（A3）を含む場合は、特に厚膜ではない下層膜とレジスト材料との密着性が良好である点だけであり、レジスト材料と密着していない状況下でのドライエッチング加工や段差基板への埋め込み性・平坦性においては、どのような貢献をするのか不明である。

珪素含有型樹脂（A4）を含む場合は、実施例による裏付けがなく、下層膜としてどのような貢献をするのか不明である。

ここで、本願明細書 [0173]、[0200]、[0211] には、「実施例に記載したレジスト補助膜組成物以外についても同様の効果を示す」と記載されているが、そういえる根拠が不明である。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。請求項 1-11, 15-19

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

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

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/028577

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2003-177547 A	27.06.2003	US 2012/0034562 A1 claims, examples EP 1298493 A2 TW 594418 B KR 10-2003-0051190 A CN 1482192 A KR 10-2010-0137397 A	
JP 2006-341590 A	21.12.2006	US 2006/0228646 A1 claims, examples EP 1705519 A2 KR 10-2006-0101416 A CN 1847982 A TW 200643638 A	
JP 2016-170338 A	23.09.2016	(ファミリーなし)	
US 2004/0067437 A1	08.04.2004	(ファミリーなし)	
JP 2019-119851 A	22.07.2019	US 2019/0202955 A1 claims CN 109988259 A KR 10-2019-0082663 A TW 201930283 A	
JP 2007-017970 A	25.01.2007	US 2007/0042289 A1 examples EP 1742108 A1 KR 10-2007-0005882 A CN 1900824 A TW 200722931 A	
JP 2017-107185 A	15.06.2017	US 2017/0153547 A1 examples CN 106814543 A KR 10-2017-0071412 A TW 201721288 A	
JP 2021-172819 A	01.11.2021	US 2021/0324122 A1 examples CN 113527571 A KR 10-2021-0128920 A	