

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)



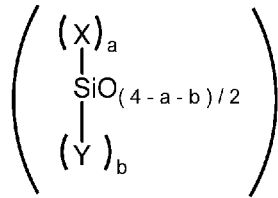
(10) 国際公開番号

WO 2024/203400 A1

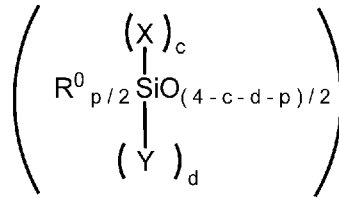
- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C08G 77/04 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/010059
- (22) 国際出願日: 2024年3月14日(14.03.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-057628 2023年3月31日(31.03.2023) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社(JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高田 和弥 (TAKADA, Kazuya);
〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 彩夏 (SUZUKI, Ayaka); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 二位 明崇 (NIH, Akitaka); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 葛西 達也 (KASAI, Tatsuya); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人ユニアス国際特許事務所(UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE);
〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 新大阪MTビル1号館2階 Osaka (JP).

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

(54) 発明の名称: 半導体基板の製造方法及び金属含有レジスト用下層膜形成組成物



(1-1)



(1-2)

(57) Abstract: Provided are: a composition capable of forming an underlayer film for a metal-containing resist, the composition making it possible to obtain good rectangularity of a resist pattern; and a method for manufacturing a semiconductor substrate. The method for manufacturing a semiconductor substrate includes: a step for directly or indirectly coating a substrate with an underlayer film-forming composition for a metal-containing resist; a step for coating, with a composition for forming a metal-containing resist film, the metal-containing resist underlayer film formed by the coating step for coating with an underlayer film-forming composition for a metal-containing resist; a step for exposing, to extreme ultraviolet radiation, the metal-containing resist film formed by the step for coating with a composition for forming a metal-containing resist film; and a step for developing at least the exposed metal-containing resist film. The underlayer film-forming composition for a metal-containing resist contains a compound having at least one structural unit selected from the group consisting of a structural unit (α -1) represented by formula (1-1) and a structural unit (α -2) represented by formula (1-2), and a solvent. The total content ratio of the structural unit (α -1) and the structural unit (α -2) to all structural units constituting the compound is 50 mol% to 100 mol%. In formula (1-1), X is a C1-20 monovalent aliphatic hydrocarbon group or a C1-20 monovalent aliphatic hydrocarbon group substituted with at least one halogen atom. a is an integer from 1 to 3. When a is 2 or more, the plurality of X's are the same or different from one another. Y is a C1-20 monovalent organic group, a hydroxy group, or a halogen atom. b is an integer from 0

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

to 2. When b is 2, the two Y's are the same or different from one another. a + b is less than or equal to 3. In formula (1-2), X represents a C1-20 monovalent aliphatic hydrocarbon group or a C1-20 monovalent aliphatic hydrocarbon group substituted with at least one halogen atom. c is an integer from 1 to 3. When c is 2 or more, the plurality of X's are the same or are different from one another. Y is a C1-20 monovalent organic group, a hydroxy group, or a halogen atom. d is an integer from 0 to 2. When d is 2, the two Y's are the same or different from one another. R⁰ is a substituted or unsubstituted C1-20 divalent hydrocarbon group that is bonded to two silicon atoms. p is an integer from 1 to 3. When p is 2 or more, the plurality of R⁰'s are the same or are different from one another. c + d + p is less than or equal to 4.

(57) 要約: 良好なレジストパターンの矩形性が得られる金属含有レジスト用下層膜を形成可能な組成物及び半導体基板の製造方法を提供する。基板に直接又は間接に金属含有レジスト用下層膜形成組成物を塗工する工程と、上記金属含有レジスト用下層膜形成組成物塗工工程により形成された金属含有レジスト用下層膜に金属含有レジスト膜形成用組成物を塗工する工程と、上記金属含有レジスト膜形成用組成物塗工工程により形成された金属含有レジスト膜を極端紫外線により露光する工程と、少なくとも上記露光された金属含有レジスト膜を現像する工程とを備え、上記金属含有レジスト用下層膜形成組成物が、下記式(1-1)で表される構造単位(a-1)及び下記式(1-2)で表される構造単位(a-2)からなる群より選ばれる少なくとも一種の構造単位を有する化合物と、溶媒とを含有し、上記化合物を構成する全構造単位に対する上記構造単位(a-1)及び上記構造単位(a-2)の含有割合の合計が50モル%以上100モル%以下である、半導体基板の製造方法。(式(1-1)中、Xは、炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基又は少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基である。aは、1~3の整数である。aが2以上の場合、複数のXは互いに同一又は異なる。Yは、炭素数1~20の1価の有機基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子である。bは、0~2の整数である。bが2の場合、2つのYは互いに同一又は異なる。ただし、a+bは、3以下である。式(1-2)中、Xは、炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基又は少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基である。cは、1~3の整数である。cが2以上の場合、複数のXは互いに同一又は異なる。Yは、炭素数1~20の1価の有機基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子である。dは、0~2の整数である。dが2の場合、2つのYは互いに同一又は異なる。R⁰は、2つのケイ素原子に結合する置換又は非置換の炭素数1~20の2価の炭化水素基である。pは、1~3の整数である。pが2以上の場合、複数のR⁰は互いに同一又は異なる。ただし、c+d+pは、4以下である。)

明 細 書

発明の名称：

半導体基板の製造方法及び金属含有レジスト用下層膜形成組成物

技術分野

[0001] 本発明は、半導体基板の製造方法及び金属含有レジスト用下層膜形成組成物に関する。

背景技術

[0002] 半導体基板の製造におけるパターン形成には、例えば、基板上に有機下層膜、ケイ素含有膜等を介して積層されたレジスト膜を露光及び現像して得られたレジストパターンをマスクとしてエッチングを行うことでパターンニングされた基板を形成する多層レジストプロセス等が用いられる（国際公開第2022/260154号参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2022/260154号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、半導体デバイスの高集積化がさらに進んでおり、使用する露光光がKrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）から、極端紫外線（13.5nm、以下、「EUV」ともいう。）へと短波長化される傾向にある。これに伴い、有機レジスト膜に代えて金属含有レジスト膜が利用されつつある。

[0005] 極端紫外線の露光、現像により形成されるレジストパターンの線幅の微細化が進展している中、金属含有レジスト用下層膜にはレジスト膜底部でのパターンの裾引きや現像残渣を抑制してレジストパターンの矩形性を確保するパターン矩形性が要求されている。

[0006] 本発明の目的は、良好なレジストパターンの矩形性が得られる金属含有レ

ジスト用下層膜を形成可能な組成物及び半導体基板の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、下記構成を採用することにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] 本発明は、一実施形態において、

基板に直接又は間接に金属含有レジスト用下層膜形成組成物（以下、「組成物」ともいう。）を塗工する工程と、

上記金属含有レジスト用下層膜形成組成物塗工工程により形成された金属含有レジスト用下層膜に金属含有レジスト膜形成用組成物を塗工する工程と

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

少なくとも上記露光された金属含有レジスト膜を現像する工程とを備え、

上記金属含有レジスト用下層膜形成組成物が、

下記式（1-1）で表される構造単位（ $\alpha-1$ ）及び下記式（1-2）で表される構造単位（ $\alpha-2$ ）からなる群より選ばれる少なくとも一種の構造単位（以下、「構造単位（ α ）」ともいう。）を有する化合物（以下、「[A]化合物」ともいう。）と、

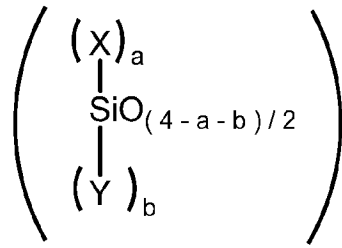
溶媒（以下、「[B]溶媒」ともいう。）と

を含有し、

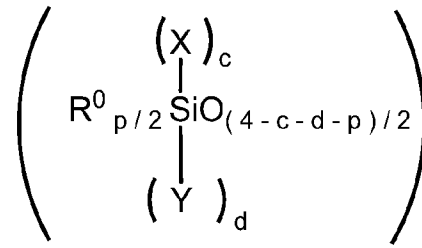
上記化合物を構成する全構造単位に対する上記構造単位（ $\alpha-1$ ）及び上記構造単位（ $\alpha-2$ ）の含有割合の合計が50モル%以上100モル%以下である、

半導体基板の製造方法に関する。

[化1]



(1-1)



(1-2)

(式(1-1)中、Xは、炭素数1～20の1価の脂肪族炭化水素基又は少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1～20の1価の脂肪族炭化水素基である。aは、1～3の整数である。aが2以上の場合、複数のXは互いに同一又は異なる。Yは、炭素数1～20の1価の有機基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子である。bは、0～2の整数である。bが2の場合、2つのYは互いに同一又は異なる。ただし、a+bは、3以下である。

式(1-2)中、Xは、炭素数1～20の1価の脂肪族炭化水素基又は少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1～20の1価の脂肪族炭化水素基である。cは、1～3の整数である。cが2以上の場合、複数のXは互いに同一又は異なる。Yは、炭素数1～20の1価の有機基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子である。dは、0～2の整数である。dが2の場合、2つのYは互いに同一又は異なる。R⁰は、2つのケイ素原子に結合する置換又は非置換の炭素数1～20の2価の炭化水素基である。pは、1～3の整数である。pが2以上の場合、複数のR⁰は互いに同一又は異なる。ただし、c+d+pは、4以下である。)

[0009] 当該半導体基板の製造方法において、金属含有レジスト用下層膜形成組成物は、脂肪族炭化水素基を有する構造単位(α)を含むポリシロキサン化合物又はポリカルボシラン化合物である[A]化合物を含む。これにより、優れたパターン矩形性を発揮可能な金属含有レジスト用下層膜が形成され、高品位な半導体基板を効率良く製造することができる。この理由は定かではないものの、以下のように推察される。例えば、露光を経た金属含有レジスト

膜の有機溶媒現像の際に、未露光部では、金属含有レジスト用下層膜が有する構造単位（ α ）に由来する疎水性の脂肪族炭化水素基により上層の金属含有レジスト膜との過度の密着性が抑制され、その結果、レジストパターンの裾引きが抑制される。また、上記金属含有レジスト用下層膜形成組成物により形成された金属含有レジスト用下層膜は、相対的に疎水性の脂肪族炭化水素基を有する構造単位（ α ）を含むことから、現像用の有機溶媒が金属含有レジスト用下層膜中に浸透しやすく、有機溶媒による除去が容易となり、現像残渣の発生が抑制される。これらの作用により、良好なパターン矩形性を発揮することができると推察される。

[0010] 本明細書において、「有機基」とは、少なくとも1個の炭素原子を含む基を意味し、「炭素数」とは、基を構成する炭素原子数を意味する。

[0011] 本発明は、別の実施形態において、

下記式（1-1）で表される構造単位（ $\alpha-1$ ）及び下記式（1-2）で表される構造単位（ $\alpha-2$ ）からなる群より選ばれる少なくとも一種の構造単位を有する化合物と、

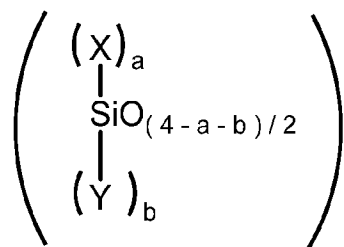
溶媒と

を含有し、

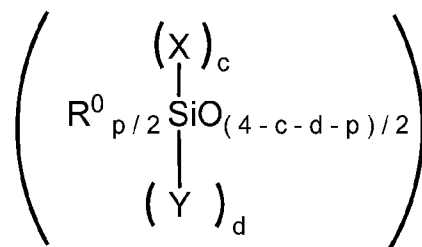
上記化合物を構成する全構造単位に対する上記構造単位（ $\alpha-1$ ）及び上記構造単位（ $\alpha-2$ ）の含有割合の合計が50モル%以上100モル%以下である、

金属含有レジスト用下層膜形成組成物に関する。

[化2]



(1-1)



(1-2)

(式(1-1)中、Xは、炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基又は少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基である。aは、1~3の整数である。aが2以上の場合、複数のXは互いに同一又は異なる。Yは、炭素数1~20の1価の有機基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子である。bは、0~2の整数である。bが2の場合、2つのYは互いに同一又は異なる。ただし、 $a + b$ は、3以下である。

式(1-2)中、Xは、炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基又は少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基である。cは、1~3の整数である。cが2以上の場合、複数のXは互いに同一又は異なる。Yは、炭素数1~20の1価の有機基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子である。dは、0~2の整数である。dが2の場合、2つのYは互いに同一又は異なる。R^oは、2つのケイ素原子に結合する置換又は非置換の炭素数1~20の2価の炭化水素基である。pは、1~3の整数である。pが2以上の場合、複数のR^oは互いに同一又は異なる。ただし、 $c + d + p$ は、4以下である。)

[0012] 当該金属含有レジスト用下層膜形成組成物によれば、優れたパターン矩形性を発揮可能な金属含有レジスト膜用下層膜を効率良く形成することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態に係る半導体基板の製造方法及び金属含有レジスト用下層膜形成組成物について詳説する。実施形態において好適な態様の組み合わせもまた好ましい。

[0014] 《半導体基板の製造方法》

本実施形態に係る半導体基板の製造方法は、基板に直接又は間接に金属含有レジスト用下層膜形成組成物を塗工する工程(以下、「塗工工程(I)」ともいう。)と、上記金属含有レジスト用下層膜形成組成物塗工工程により形成された金属含有レジスト用下層膜に金属含有レジスト膜形成用組成物を塗工する工程(以下、「塗工工程(II)」ともいう。)と、上記金属含有

レジスト膜形成用組成物塗工工程により形成された金属含有レジスト膜を極端紫外線により露光する工程（以下、「露光工程」ともいう。）と、少なくとも上記露光された金属含有レジスト膜を現像する工程（以下、「現像工程」ともいう。）とを備える。

[0015] 当該半導体基板の製造方法は、必要に応じて、上記塗工工程（1）より前に、上記基板に直接又は間接に有機下層膜を形成する工程（以下、「有機下層膜形成工程」ともいう。）をさらに含んでもよい。

[0016] また、現像工程後、レジストパターンをマスクとして上記金属含有レジスト用下層膜をエッチングして金属含有レジスト用下層膜パターンを形成する工程（以下、「金属含有レジスト用下層膜パターン形成工程」ともいう。）、上記金属含有レジスト用下層膜パターンをマスクとしたエッチングをする工程（以下、「エッチング工程」）をさらに含んでもよい。

[0017] 当該半導体基板の製造方法によれば、金属含有レジスト用下層膜形成工程において当該組成物を用いることにより、パターン矩形性に優れる金属含有レジスト用下層膜を形成可能である。

[0018] 以下、当該半導体基板の製造方法に用いる金属含有レジスト用下層膜形成組成物、並びに任意工程である金属含有レジスト用下層膜形成工程より前の有機下層膜形成工程、現像工程後の金属含有レジスト用下層膜パターン形成工程及びエッチング工程を含む場合について説明する。

[0019] <金属含有レジスト用下層膜形成組成物>

当該組成物は、[A]化合物と、[B]溶媒とを含有する。当該組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の任意成分を含有していてもよい。

[0020] 当該組成物は、金属含有レジスト膜の下層膜としての金属含有レジスト用下層膜の形成に好適に用いられる。以下、当該組成物が含有する各成分について説明する。

[0021] <[A]化合物>

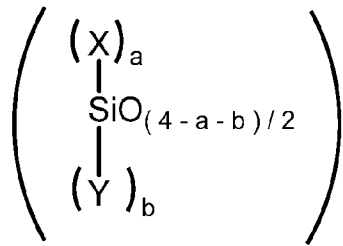
[A]化合物は、少なくとも構造単位（ α ）を有する。以下、[A]化合

物が有する各構造単位について説明する。

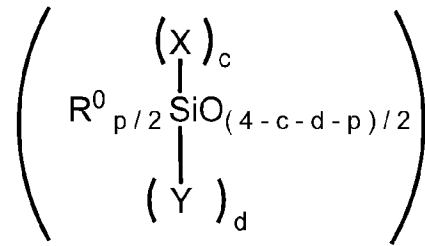
[0022] (構造単位 (α))

構造単位 (α) は、下記式 (1-1) で表される構造単位 ($\alpha-1$) 及び下記式 (1-2) で表される構造単位 ($\alpha-2$) からなる群より選ばれる少なくとも一種である。

[0023] [化3]



(1-1)



(1-2)

[0024] 式 (1-1) 中、Xは、炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基又は少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基である。aは、1~3の整数である。aが2以上の場合、複数のXは互いに同一又は異なる。Yは、炭素数1~20の1価の有機基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子である。bは、0~2の整数である。bが2の場合、2つのYは互いに同一又は異なる。ただし、a+bは、3以下である。

[0025] 式 (1-2) 中、Xは、炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基又は少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基である。cは、1~3の整数である。cが2以上の場合、複数のXは互いに同一又は異なる。Yは、炭素数1~20の1価の有機基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子である。dは、0~2の整数である。dが2の場合、2つのYは互いに同一又は異なる。R⁰は、2つのケイ素原子に結合する置換又は非置換の炭素数1~20の2価の炭化水素基である。pは、1~3の整数である。pが2以上の場合、複数のR⁰は互いに同一又は異なる。ただし、c+d+pは、4以下である。

[0026] 上記式 (1-1) 及び上記式 (1-2) 中、Xで表される炭素数1~20

の1価の脂肪族炭化水素基としては、例えば炭素数1～20の1価の鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基、又はこれらの組み合わせが挙げられる。

[0027] 炭素数1～20の1価の鎖状脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～20の1価の鎖状脂肪族飽和炭化水素基、炭素数1～20の1価の鎖状脂肪族不飽和炭化水素基が挙げられる。炭素数1～20の1価の鎖状脂肪族飽和炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等のアルキル基が挙げられる。炭素数1～20の1価の鎖状脂肪族不飽和炭化水素基としては、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等のアルキニル基などが挙げられる。

[0028] 炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環の脂環式飽和炭化水素基；ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等の多環の脂環式飽和炭化水素基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の単環の脂環式不飽和炭化水素基；ノルボルネニル基、トリシクロデセニル基、テトラシクロドデセニル基等の多環の脂環式不飽和炭化水素基などが挙げられる。

[0029] 上記脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～5の1価の鎖状脂肪族飽和炭化水素基又は炭素数3～6の1価の脂環式飽和炭化水素基であることが好ましい。

[0030] Xで表される少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1～20の1価の脂肪族炭化水素基（以下、「ハロゲン化脂肪族炭化水素基」ともいう。）としては、上記炭素数1～20の1価の脂肪族炭化水素基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換した基が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる（本明細書において、特に断りのない限り「ハロゲン原子」としてはこれら

の原子が挙げられる。)。ハロゲン原子としては、フッ素原子、ヨウ素原子が好ましい。ハロゲン化脂肪族炭化水素基におけるハロゲン原子の数は、1～4個が好ましく、1～3個がより好ましい。

[0031] 上記式(1-1)及び上記式(1-2)中、Yで表される炭素数1～20の1価の有機基としては、例えば

炭素数1～20の1価の炭化水素基、

上記炭化水素基の炭素-炭素間又は上記炭化水素基の末端に2価のヘテロ原子含有連結基を含む基(以下、「基(α)」ともいう。)、

上記炭化水素基又は上記基(α)が有する水素原子の一部又は全部を1価のヘテロ原子含有置換基で置換した基(以下、「基(β)」ともいう。)、

上記炭化水素基、上記基(α)及び上記基(β)のうちの少なくとも2つを組み合わせた基(以下、「基(γ)」ともいう。)

等が挙げられる。

[0032] 炭素数1～20の1価の炭化水素基としては、例えば炭素数1～20の1価の鎖状炭化水素基、炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基、炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

[0033] 炭素数1～20の1価の鎖状炭化水素基としては、上記Xにおける炭素数1～20の1価の鎖状脂肪族炭化水素基を好適に採用することができる。

[0034] 炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基としては、上記Xにおける炭素数1～20の1価の脂環式炭化水素基を好適に採用することができる。

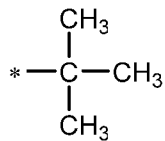
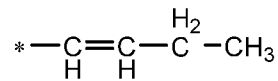
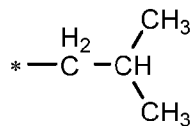
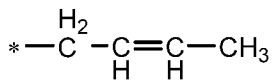
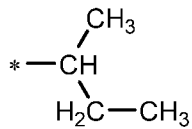
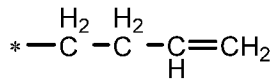
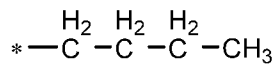
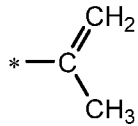
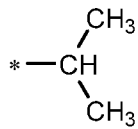
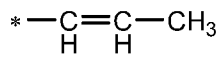
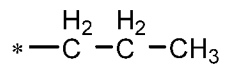
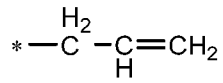
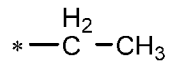
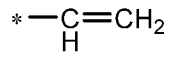
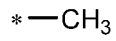
[0035] 炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等のアリアル基、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、アントリルメチル基等のアラルキル基などが挙げられる。

[0036] 2価のヘテロ原子含有連結基及び1価のヘテロ原子含有置換基をそれぞれ構成するヘテロ原子としては、例えば酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子、ハロゲン原子等が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

- [0037] 2価のヘテロ原子含有連結基としては、例えば $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-NR'-$ 、 $-SO_2-$ 、これらのうちの2つ以上を組み合わせた基等が挙げられる。R' は、水素原子又は1価の炭化水素基である。
- [0038] 1価のヘテロ原子含有置換基としては、例えばハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アミノ基、スルファニル基等が挙げられる。
- [0039] Yとしては、アルコキシ基が好ましい。
- [0040] 上記式(1-1)中、aとしては、1又は2が好ましく、1がより好ましい。
上記式(1-1)中、bとしては、0又は1が好ましく、0がより好ましい。
- [0041] 上記式(1-2)中、cとしては、1又は2が好ましく、1がより好ましい。
上記式(1-2)中、dとしては、0又は1が好ましく、0がより好ましい。
- [0042] 上記(1-2)中、R⁰で表される2つのケイ素原子に結合する置換又は非置換の炭素数1~20の2価の炭化水素基としては、例えば置換又は非置換の炭素数1~20の2価の鎖状炭化水素基、置換又は非置換の炭素数3~20の2価の脂肪族環状炭化水素基、置換又は非置換の炭素数6~20の2価の芳香族炭化水素基等が挙げられる。
- [0043] 非置換の炭素数1~20の2価の鎖状炭化水素基としては、例えばメタンジイル基、エタンジイル基等の鎖状飽和炭化水素基、エテンジイル基、プロペンジイル基等の鎖状不飽和炭化水素基などが挙げられる。
- [0044] 非置換の炭素数3~20の2価の脂肪族環状炭化水素基としては、例えばシクロブタンジイル基等の単環式飽和炭化水素基、シクロブテンジイル基等の単環式不飽和炭化水素基、ビスクロ[2.2.1]ヘプタンジイル基等の多環式飽和炭化水素基、ビスクロ[2.2.1]ヘプテンジイル基等の多環式不飽和炭化水素基などが挙げられる。

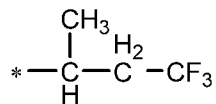
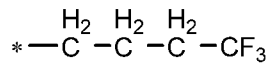
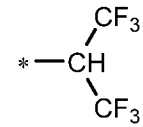
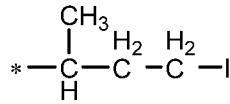
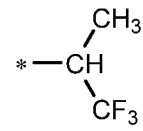
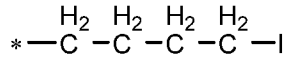
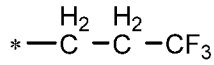
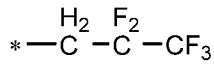
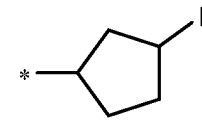
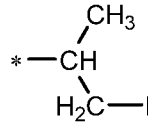
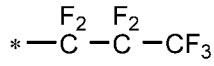
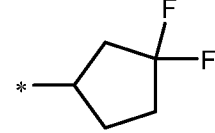
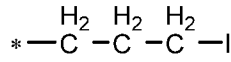
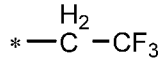
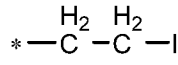
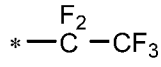
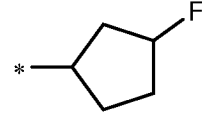
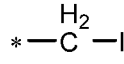
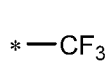
- [0045] 非置換の炭素数6～20の2価の芳香族炭化水素基としては、例えばフェニレン基、ビフェニレン基、フェニレンエチレン基、ナフチレン基等が挙げられる。
- [0046] R^0 で表される置換の炭素数1～20の2価の炭化水素基における置換基としては、例えばハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基等が挙げられる。
- [0047] R^0 としては、非置換の鎖状飽和炭化水素基又は非置換の芳香族炭化水素基が好ましく、メタンジイル基、エタンジイル基又はフェニレン基がより好ましい。
- [0048] 上記式(1-2)中、 p としては、2又は3が好ましい。
- [0049] 上記式(1-1)及び上記式(1-2)中の X としては、例えば下記式で表される構造等が挙げられる。
- [0050]

[化4]



[0051]

[化5]



[0052] 上記式中、*は上記式（1-1）及び上記式（1-2）におけるケイ素原子との結合手である。

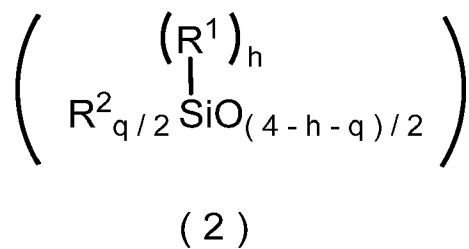
[0053] [A] 化合物を構成する全構造単位に対する上記構造単位（ $\alpha-1$ ）及び上記構造単位（ $\alpha-2$ ）の含有割合の合計は50モル%以上100モル%以下である。上記含有割合（複数種含む場合は合計）の下限としては、60モル%が好ましく、70モル%がより好ましく、80モル%がさらに好ましい。上記含有割合の上限としては、95モル%が好ましく、90モル%がより

好ましい。構造単位 ($\alpha - 1$) 及び上記構造単位 ($\alpha - 2$) の合計の含有割合を上記範囲とすることで、パターン矩形性をより向上させることができる。

[0054] (構造単位 (β))

[A] 化合物は、下記式 (2) で表される構造単位 (β) を有していてもよい。

[0055] [化6]



[0056] 式 (2) 中、 R^1 は、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基 (ただし、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の脂肪族炭化水素基及びハロゲン化脂肪族炭化水素基を含まない。)、ヒドロキシ基、水素原子又はハロゲン原子である。 h は、1 又は 2 である。 h が 2 の場合、2 つの R^1 は互いに同一又は異なる。 R^2 は、2 つのケイ素原子に結合する置換又は非置換の炭素数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基である。 q は、1 ~ 3 の整数である。 q が 2 以上の場合、複数の R^2 は互いに同一又は異なる。ただし、 $h + q$ は 4 以下である。

[0057] 上記式 (2-1) 中、 R^1 で表される炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基としては、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の脂肪族炭化水素基及びハロゲン化脂肪族炭化水素基を含まないことを除き、上記式 (1-1) 及び上記式 (1-2) の Y の炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基として例示した基と同様の基等が挙げられる。

[0058] R^1 としては、水素原子、1 価の鎖状炭化水素基、1 価の芳香族炭化水素基又は 1 価の炭化水素基の有する水素原子の一部若しくは全部を 1 価のヘテロ原子含有基で置換した 1 価の基が好ましく、水素原子、アルキル基又はアリール基がより好ましく、水素原子、メチル基、エチル基又はフェニル基がさ

らに好ましい。

[0059] R^2 で表される2つのケイ素原子に結合する置換又は非置換の炭素数1～20の2価の炭化水素基としては、例えば上記式(1-2)の R^0 の2つのケイ素原子に結合する置換又は非置換の炭素数1～20の2価の炭化水素基として例示した基と同様の基等が挙げられる。

[0060] R^2 としては、非置換の鎖状飽和炭化水素基又は非置換の芳香族炭化水素基が好ましく、メタンジイル基、エタンジイル基又はフェニレン基がより好ましい。

[0061] h としては、1が好ましい。

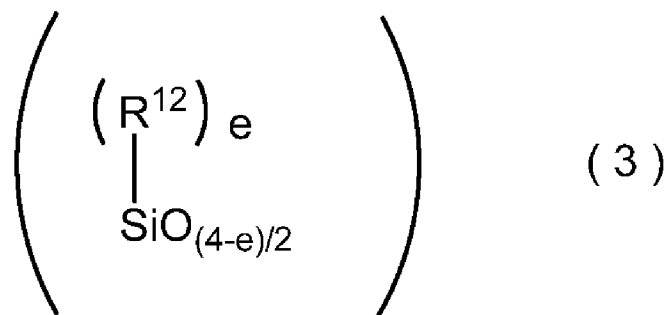
q としては、2又は3が好ましい。

[0062] [A]化合物が構造単位(β)を有する場合、構造単位(β)の含有割合(複数種含む場合は合計)の下限としては、[A]化合物を構成する全構造単位に対して、4モル%が好ましく、6モル%がより好ましく、8モル%がさらに好ましい。上記含有割合の上限としては、70モル%が好ましく、60モル%がより好ましく、50モル%がさらに好ましい。

[0063] (構造単位(γ))

[A]化合物は、下記式(3)で表される構造単位(γ)を有していてもよい。

[0064] [化7]



[0065] 上記式(3)中、 R^{12} は、置換若しくは非置換の炭素数1～20の1価のアルコキシ基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子である。 e は、0～3の整数である。 e が2以上の場合、複数の R^{12} は同一又は異なる。)

- [0066] 上記式(3)中、 R^{12} で表される炭素数1~20の1価のアルコキシ基として、具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピロキシ基、イソプロピシ基等のアルコキシ基が挙げられる。また、ハロゲン原子として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等をあげることができる。
- [0067] 上記式(3)中、 R^{12} は、アルコキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。
- [0068] 上記式(3)中、*e*としては0~2の整数が好ましく、0又は1がより好ましい。
- [0069] [A]化合物が構造単位(γ)を有する場合[A]化合物を構成する全構造単位中に占める構造単位(γ)の含有割合の下限は、2モル%が好ましく、5モル%がより好ましく、8モル%がさらに好ましい。上記含有割合の上限としては、70モル%が好ましく、60モル%がより好ましく、55モル%がさらに好ましい。
- [0070] [A]化合物の含有割合の下限としては、[A]化合物及び[B]溶媒の合計質量に対して、0.1質量%が好ましく、0.5質量%がより好ましく、0.8質量%がさらに好ましい。上記含有割合の上限としては、10質量%が好ましく、5質量%がより好ましく、2質量%がさらに好ましい。
- [0071] [A]化合物は、重合体の形態が好ましい。「重合体」とは、構造単位を2以上有する化合物をいい、重合体において同一の構造単位が2以上連続する場合、この構造単位を「繰り返し単位」ともいう。[A]化合物が重合体の形態である場合、[A]化合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(M_w)の下限としては、800が好ましく、1,000がより好ましく、1,200がさらに好ましく、1,400が特に好ましい。上記 M_w の上限としては、15,000が好ましく、10,000がより好ましく、7,000がさらに好ましく、3,000が特に好ましい。[A]化合物の M_w の測定方法は実施例の記載による。

[0072] < [A] 化合物の合成 >

[A] 化合物は、例えば、構造単位 ($\alpha - 1$) を有するポリシロキサンの加水分解縮合や、構造単位 ($\alpha - 2$) を有するポリカルボシランの加水分解縮合、構造単位 ($\alpha - 2$) を有するポリカルボシランと構造単位 ($\alpha - 1$) を与えるシラン化合物との加水分解縮合等により得られる。加水分解縮合時に、必要に応じて他のシラン化合物等を加えてもよい。加水分解縮合は、シュウ酸等の触媒及び水の存在下、ジイソプロピルエーテル等の溶媒中で加水分解縮合させることにより、好ましくは生成した加水分解縮合物を含む溶液を、オルトエステル、モレキュラーシーブ等の脱水剤の存在下での溶媒置換等を経て精製することによって行うことができる。加水分解縮合反応等により、各加水分解性シランモノマーは種類に関係なく [A] 化合物中に取り込まれると考えられ、合成された [A] 化合物における構造単位 ($\alpha - 1$)、($\alpha - 2$) 及びその他の構造単位の含有割合は、合成反応に用いた各単量体化合物の使用量の割合と通常、同等になる。

[0073] < [B] 溶媒 >

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

[0074] アルコール系溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール等のモノアルコール系溶媒、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール系溶媒などが挙げられる。

[0075] ケトン系溶媒としては、例えばアセトン、2-ブタノン、2-ペンタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

[0076] エーテル系溶媒としては、例えばエチルエーテル、イソプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチル

エーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0077] エステル系溶媒としては、例えば酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、酢酸n-ブチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル等が挙げられる。

[0078] 含窒素系溶媒としては、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

[0079] これらの中でも、エーテル系溶媒又はエステル系溶媒が好ましく、成膜性に優れるため、グリコール構造を有するエーテル系溶媒又はエステル系溶媒がより好ましい。

[0080] グリコール構造を有するエーテル系溶媒及びエステル系溶媒としては、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル等が挙げられる。これらの中でも、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル又はプロピレングリコールモノエチルエーテルが好ましい。

[0081] [B] 溶媒中のグリコール構造を有するエーテル系溶媒及びエステル系溶媒の含有割合としては、20質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、100質量%が特に好ましい。

[0082] 当該組成物における [B] 溶媒の含有割合の下限としては、50質量%が好ましく、80質量%がより好ましく、90質量%がさらに好ましく、95質量%が特に好ましい。上記含有割合の上限としては、99.9質量%が好ましく、99質量%がより好ましい。

[0083] <その他の任意成分>

その他の任意成分としては、例えば酸発生剤、塩基性化合物（塩基発生剤を含む）、オルトエステル、ラジカル発生剤、界面活性剤、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー等が挙げられる。その他の任意成分は、それぞれ1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0084] （酸発生剤）

酸発生剤は、露光又は加熱により酸を発生する成分である。当該組成物が酸発生剤を含有することで、比較的低温（常温を含む）においても [A] 化合物の縮合反応を促進できる。

[0085] 露光により酸を発生する酸発生剤（以下、「光酸発生剤」ともいう）としては、例えば特開2004-168748号公報における段落 [0077] ~ [0081] に記載の酸発生剤、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンサルホネート等が挙げられる。

[0086] 加熱により酸を発生する酸発生剤（以下、「熱酸発生剤」ともいう）としては、上記特許文献において光酸発生剤として例示されているオニウム塩系酸発生剤や、2, 4, 4, 6-テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、アルキルスルホネート類等が挙げられる。

[0087] 当該組成物が酸発生剤を含有する場合、酸発生剤の含有量の下限としては、[A] 化合物100質量部に対して、0.001質量部が好ましく、0.01質量部がより好ましい。酸発生剤の含有量の上限としては、[A] 化合物100質量部に対して、5質量部が好ましく、1質量部がより好ましい。

[0088] （塩基性化合物）

塩基性化合物は、当該組成物の硬化反応を促進し、その結果、形成される

膜の強度等を向上する。また、塩基性化合物は、上記膜の酸性液による剥離性を向上する。塩基性化合物としては、例えば塩基性アミノ基を有する化合物、酸の作用又は熱の作用により塩基性アミノ基を有する化合物を発生する塩基発生剤等が挙げられる。塩基性アミノ基を有する化合物としては、例えばアミン化合物等が挙げられる。塩基発生剤としては、例えばアミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等が挙げられる。アミン化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物及び含窒素複素環化合物の具体例としては、例えば特開2016-27370号公報の段落[0079]～[0082]に記載されている化合物等が挙げられる。

[0089] 当該組成物が塩基性化合物を含有する場合塩基性化合物の含有量の下限としては、[A]化合物100質量部に対して、0.001質量部が好ましく、0.01質量部がより好ましい。上記含有量の上限としては、5質量部が好ましく、1質量部がより好ましい。

[0090] (オルトエステル)

オルトエステルは、オルトカルボン酸のエステル体である。オルトエステルは、水と反応して、カルボン酸エステル等を与える。オルトエステルとしては、例えばオルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルトギ酸プロピル等のオルトギ酸エステル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルト酢酸プロピル等のオルト酢酸エステル、オルトプロピオン酸メチル、オルトプロピオン酸エチル、オルトプロピオン酸プロピル等のオルトプロピオン酸エステルなどが挙げられる。これらの中で、オルトギ酸エステルが好ましく、オルトギ酸トリメチルがより好ましい。

[0091] 当該組成物がオルトエステルを含有する場合、オルトエステルの含有量の下限としては、[A]化合物100質量部に対して、0.1質量部が好ましく、0.5質量部がより好ましく、1質量部がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、30質量部が好ましく、20質量部がより好ましく、10質量部がさらに好ましい。

[0092] <金属含有レジスト用下層膜形成組成物の調製方法>

当該組成物の調製方法としては、特に限定されないが、例えば〔A〕化合物の溶液及び〔B〕溶媒と、必要に応じて使用されるその他の任意成分とを所定の割合で混合し、好ましくは得られた混合溶液を孔径0.4 μm以下のフィルター等でろ過することにより調製することができる。

[0093] [有機下層膜形成工程]

本工程では、上記金属含有レジスト用下層膜形成工程より前に、上記基板に直接又は間接に有機下層膜を形成する。本工程は、任意の工程である。本工程により、基板に直接又は間接に有機下層膜が形成される。

[0094] 有機下層膜は、有機下層膜形成用組成物の塗工等により形成することができる。有機下層膜を有機下層膜形成用組成物の塗工により形成する方法としては、例えば有機下層膜形成用組成物を基板に直接又は間接に塗工して形成された塗工膜を加熱や露光を行うことにより硬化等させる方法等が挙げられる。上記有機下層膜形成用組成物としては、例えばJSR（株）の「HM8006」等を用いることができる。加熱や露光の諸条件については、用いる有機下層膜形成用組成物の種類等に応じて適宜決定することができる。

[0095] 基板に間接に有機下層膜を形成する場合としては、例えば基板上に形成された低誘電絶縁膜上に有機下層膜を形成する場合等が挙げられる。

[0096] [塗工工程（1）]

本工程では、基板に直接又は間接に金属含有レジスト用下層膜形成組成物を塗工する。本工程により、基板上に直接又は間接に上記組成物の塗工膜が形成され、この塗工膜を、通常、加熱を行い硬化等させることによりレジスト下層膜としての金属含有レジスト用下層膜が形成される。

[0097] 基板としては、例えば酸化シリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコン、ポリシロキサン等の絶縁膜、樹脂基板などが挙げられる。また、基板としては、配線溝（トレンチ）、プラグ溝（ビア）等のパターニングが施された基板であってもよい。

[0098] 当該金属含有レジスト用下層膜形成組成物の塗工方法としては特に制限されず、例えば回転塗工法等が挙げられる。

[0099] 基板に間接に当該金属含有レジスト用下層膜形成組成物を塗工する場合としては、例えば基板上に形成された他の膜上に当該金属含有レジスト用下層膜形成組成物を塗工する場合等が挙げられる。基板上に形成された他の膜としては、例えば前述の有機下層膜形成工程により形成される有機下層膜、反射防止膜、低誘電体絶縁膜等が挙げられる。

[0100] 塗工膜の加熱を行う場合、その雰囲気としては特に制限されず、例えば大気下、窒素雰囲気下等が挙げられる。通常、塗工膜の加熱は大気下で行われる。塗工膜の加熱を行う場合の加熱温度、加熱時間等の諸条件については適宜決定することができる。加熱温度の下限としては、90℃が好ましく、150℃がより好ましく、200℃がさらに好ましい。加熱温度の上限としては、550℃が好ましく、450℃がより好ましく、300℃がさらに好ましい。加熱時間の下限としては、15秒が好ましく、30秒がより好ましい。加熱時間の上限としては、1,200秒が好ましく、600秒がより好ましい。

[0101] 当該金属含有レジスト用下層膜形成組成物が酸発生剤を含有し、この酸発生剤が感放射線性酸発生剤である場合には、加熱と露光とを組み合わせることにより、金属含有レジスト用下層膜の形成を促進することができる。露光に用いられる放射線としては、例えば後述する露光工程において例示する放射線と同様のものが挙げられる。

[0102] 本工程により形成される金属含有レジスト用下層膜の平均厚みの下限としては、1nmが好ましく、2nmがより好ましく、3nmがさらに好ましい。上記平均厚みの上限としては、30nmが好ましく、10nmがより好ましく、6nmがさらに好ましく、5nmが特に好ましい。金属含有レジスト用下層膜の平均厚みの測定方法は実施例の記載による。

[0103] [塗工工程(11)]

本工程では、上記金属含有レジスト用下層膜形成組成物塗工工程により形成された金属含有レジスト用下層膜に金属含有レジスト膜形成用組成物を塗工する。本工程により、金属含有レジスト用下層膜上に金属含有レジスト膜

が形成される。

[0104] 金属含有レジスト膜形成用組成物の塗工方法としては特に制限されず、例えば回転塗工法等が挙げられる。

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

[0106] 本工程により形成される金属含有レジスト膜の平均厚みの下限としては、10nmが好ましく、20nmがより好ましく、30nmがさらに好ましい。上記平均厚みの上限としては、60nmが好ましく、50nmがより好ましく、40nmがさらに好ましい。

[0107] PB温度及びPB時間は、使用される金属含有レジスト膜形成用組成物の種類等に応じて適宜決定することができる。PB温度の下限としては、30℃が好ましく、50℃がより好ましい。PB温度の上限としては、200℃が好ましく、150℃がより好ましい。PB時間の下限としては、10秒が好ましく、30秒がより好ましい。PB時間の上限としては、600秒が好ましく、300秒がより好ましい。

[0108] 本工程において用いる金属含有レジスト膜形成用組成物としては、金属原子を含む化合物（以下、「[P]金属含有化合物」ともいう）を含有する金属含有レジスト膜形成用組成物等が挙げられる。

[0109] <金属含有レジスト膜形成用組成物>

金属含有レジスト膜形成用組成物は、[P]金属含有化合物を固形分換算で50質量%以上含有する。金属含有レジスト膜形成用組成物は、[Q]溶媒をさらに含有することが好ましく、その他の成分をさらに含有してもよい。

[0110] ([P]金属含有化合物)

[P]金属含有化合物は、金属原子を含有する化合物である。[P]金属含有化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる

。また、[P] 金属含有化合物を構成する金属原子は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。ここで「金属原子」とは、半金属、すなわちホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン及びテルルを含む概念である。

[0111] [P] 金属含有化合物を構成する金属原子としては、特に限定されず、例えば第 3 族～第 16 族の金属原子等が挙げられる。上記金属原子の具体例としては、例えばチタン、ジルコニウム、ハフニウム等の第 4 族の金属原子、タンタル等の第 5 族の金属原子、クロム、タングステン等の第 6 族の金属原子、鉄、ルテニウム等の第 8 族の金属原子、コバルト等の第 9 族の金属原子、ニッケル等の第 10 族の金属原子、銅等の第 11 族の金属原子、亜鉛、カドミウム、水銀等の第 12 族の金属原子、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム等の第 13 族の金属原子、ゲルマニウム、スズ、鉛等の第 14 族の金属原子、アンチモン、ビスマス等の第 15 族の金属原子、テルル等の第 16 族の金属原子などが挙げられる。

[0112] [P] 金属含有化合物を構成する金属原子は、周期表において第 4 族、第 12 族又は第 14 族に属し、かつ第 4 周期、第 5 周期又は第 6 周期に属する第 1 金属原子を含むとよい。すなわち、上記金属原子は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、亜鉛、カドミウム、水銀、ゲルマニウム、スズ及び鉛のうち少なくとも 1 種を含むとよい。このように、[P] 金属含有化合物が第 1 金属原子を含むことで、レジスト膜の露光部における二次電子の放出や、この二次電子等による [P] 金属含有化合物の現像液に対する溶解性の変化がより促進される。その結果、パターン矩形性を向上させることができる。第 1 金属原子としては、スズ又はジルコニウムが好ましい。

[0113] [P] 金属含有化合物は、金属原子以外の他の原子をさらに有することが好ましい。上記他の原子としては、例えば炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、リン原子、硫黄原子、ハロゲン原子等が挙げられ、これらの中で炭素原子、水素原子及び酸素原子が好ましい。[P] 金属含有化合物における他の原子は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

。

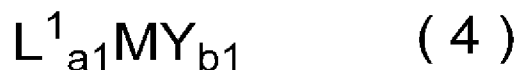
[0114] 金属含有レジスト膜形成用組成物における [P] 金属含有化合物の固形分換算での含有量の下限としては、70質量%が好ましく、90質量%がより好ましく、95質量%がさらに好ましい。また、上記含有量は、100質量%であってもよい。ここで、金属含有レジスト膜形成用組成物における固形分とは、後述する [Q] 溶媒以外の成分をいう。

[0115] ([P] 金属含有化合物の合成方法)

[P] 金属含有化合物は、例えば金属原子及び加水分解性基を有する金属化合物、この金属化合物の加水分解物、上記金属化合物の加水分解縮合物又はこれらの組み合わせに対し、加水分解縮合反応、配位子交換反応等を行う方法により得ることができる。上記金属化合物は、1種単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0116] [P] 金属含有化合物としては、下記式(4)で表される金属原子及び加水分解性基を有する金属化合物(以下、「金属化合物(1)」ともいう)に由来するものが好ましい。このような金属化合物(1)を用いることで、安定な[P]金属含有化合物を得ることができる。

[化8]



[0117] 上記式(4)中、Mは、金属原子である。L¹は、配位子又は炭素数1~20の1価の有機基である。a₁は、0~6の整数である。a₁が2以上の場合、複数のL¹は同一でも異なってもよい。Yは、1価の加水分解性基である。b₁は、2~6の整数である。複数のYは同一でも異なってもよい。なお、L¹はYに該当しない配位子又は有機基である。

[0118] Mで表される金属原子としては、第1金属原子が好ましく、スズがより好ましい。

[0119] Yで表される加水分解性基としては、Mで表される金属原子にあわせて適宜変更可能であるが、例えば置換又は非置換のエチニル基、ハロゲン原子、

アルコキシ基、アシロキシ基、置換又は非置換のアミノ基等が挙げられる。

[0120] Yで表される置換又は非置換のエチニル基、及び置換又は非置換のアミノ基における置換基としては、炭素数1～20の1価の炭化水素基が好ましく、鎖状炭化水素基がより好ましく、アルキル基がさらに好ましい。

[0121] Yで表されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。これらの中で、塩素原子が好ましい。

[0122] Yで表されるアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基等が挙げられる。これらの中で、エトキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基が好ましい。

[0123] Yで表されるアシロキシ基としては、例えばホルミル基、アセトキシ基、エチリルオキシ基、プロピオニルオキシ基、n-ブチリルオキシ基、t-ブチリルオキシ基、t-アミリルオキシ基、n-ヘキサンカルボニロキシ基、n-オクタンカルボニロキシ基等が挙げられる。これらの中で、アセトキシ基が好ましい。

[0124] Yで表される置換又は非置換のアミノ基としては、例えばアミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基等が挙げられる。これらの中で、ジメチルアミノ基及びジエチルアミノ基が好ましい。

[0125] 以下、Mで表される金属原子と、Yで表される加水分解性基との好適な組み合わせを説明する。Mで表される金属原子がスズである場合、Yで表される加水分解性基としては、置換又は非置換のエチニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基及び置換又は非置換のアミノ基が好ましく、ハロゲン原子がより好ましい。Mで表される金属原子がゲルマニウムである場合、Yで表される加水分解性基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基、及び置換又は非置換のアミノ基が好ましい。Mで表される金属原子がハフニウム、ジルコニウム及びチタンである場合、Yで表される加水分解性基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基及びアシロキシ基が好ましい。

- [0126] L¹で表される配位子としては、単座配位子及び多座配位子が挙げられる。
- [0127] 上記単座配位子としては、例えばヒドロキソ配位子、ニトロ配位子、アンモニア等が挙げられる。
- [0128] 上記多座配位子としては、例えばヒドロキシ酸エステル、 β -ジケトン、 β -ケトエステル、 α 位の炭素原子が置換されていてもよいマロン酸ジエステル及び π 結合を有する炭化水素、又はこれらの化合物に由来する配位子や、ジホスフィン等が挙げられる。
- [0129] 上記ジホスフィンとしては、例えば1, 1-ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン等が挙げられる。
- [0130] L¹で表される1価の有機基としては、例えば上記式(1-1)及び上記式(1-2)においてYで表される炭素数1~20の1価の有機基として例示した基と同様のもの等が挙げられる。L¹で表される1価の有機基の炭素数の下限としては、2が好ましく、3がより好ましい。一方、上記炭素数の上限としては、10が好ましく、5がより好ましい。L¹で表される1価の有機基としては、置換又は非置換の炭化水素基が好ましく、置換若しくは非置換の鎖状炭化水素基又は置換若しくは非置換の芳香族炭化水素基がより好ましく、置換若しくは非置換のアルキル基又は置換若しくは非置換のアラルキル基がさらに好ましく、イソプロピル基又はベンジル基が特に好ましい。
- [0131] a₁としては、1及び2が好ましく、1がより好ましい。
- [0132] b₁としては、2~4の整数が好ましい。b₁を上記数値とすることで、[P]金属含有化合物における金属原子の含有割合を高め、[P]金属含有化合物による二次電子の発生をより効果的に促進できる。その結果、パターン矩形性を向上させることができる。
- [0133] 金属化合物(1)としては、ハロゲン化金属化合物が好ましく、イソプロピルスズ三塩化物又はベンジルスズ三塩化物がより好ましい。

- [0134] 金属化合物（1）に対して加水分解縮合反応を行う方法としては、例えば必要に応じて用いられるテトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の塩基存在下、水、又は水を含む溶媒中で金属化合物（1）を攪拌する方法等が挙げられる。この場合、必要に応じて加水分解性基を有する他の化合物を添加してもよい。この加水分解縮合反応に用いる水の量の下限としては、金属化合物（1）等が有する加水分解性基に対し、0.2倍モルが好ましく、1倍モルがより好ましく、3倍モルがさらに好ましい。加水分解縮合反応における水の量を上記範囲とすることで、効率的に[P]金属含有化合物を得ることができる。
- [0135] [P]金属含有化合物の合成反応の際、金属化合物（1）以外にも、上記式（4）の化合物におけるL¹で表される多座配位子になり得る化合物や架橋配位子になり得る化合物等を添加してもよい。上記架橋配位子になり得る化合物としては、例えばヒドロキシ基、イソシアネート基、アミノ基、エステル基、アミド基等の配位可能な基を2以上有する化合物等が挙げられる。
- [0136] [P]金属含有化合物の合成反応の温度の下限としては、0℃が好ましく、10℃がより好ましい。上記温度の上限としては、150℃が好ましく、100℃がより好ましく、50℃がさらに好ましい。
- [0137] [P]金属含有化合物の合成反応の時間の下限としては、1分が好ましく、10分がより好ましく、1時間がさらに好ましい。上記時間の上限としては、100時間が好ましく、50時間がより好ましく、24時間がさらに好ましく、4時間が特に好ましい。
- [0138] ([Q] 溶媒)
- [Q] 溶媒としては、有機溶媒が好ましい。この有機溶媒の具体例としては、例えば上述の金属含有レジスト用下層膜形成組成物において[B] 溶媒として例示したものと同様のもの等が挙げられる。
- [0139] [Q] 溶媒としては、エーテル系溶媒が好ましく、プロピレングリコールモノエチルエーテルがより好ましい。
- [0140] (その他の任意成分)

金属含有レジスト膜形成用組成物は、[P] 金属含有化合物及び [Q] 溶媒以外にも、配位子となり得る化合物、界面活性剤等のその他の任意成分を含有してもよい。

[0141] (配位子となり得る化合物)

上記配位子となり得る化合物としては、例えば多座配位子又は架橋配位子となり得る化合物等が挙げられ、具体的には [P] 金属含有化合物の合成方法において例示した多座配位子又は架橋配位子となり得る化合物と同様のものが挙げられる。

[0142] (界面活性剤)

界面活性剤は塗布性、ストリーション等を改良する作用を示す成分である。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤の他、以下商品名として、KP341 (信越化学工業社)、ポリフローNo. 75、同No. 95 (以上、共栄社化学社)、エフトップEF301、同EF303、同EF352 (以上、トーケムプロダクツ社)、メガファックF171、同F173 (以上、大日本インキ化学工業社)、フロラードFC430、同FC431 (以上、住友スリーエム社)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106 (以上、旭硝子社) 等が挙げられる。

[0143] (金属含有レジスト膜形成用組成物の調製方法)

金属含有レジスト膜形成用組成物は、例えば [P] 金属含有化合物と、必要に応じて [Q] 溶媒等のその他の任意成分とを所定の割合で混合し、好ましくは、得られた混合物を孔径0.4 μm 以下のメンブランフィルターで濾過することにより調製できる。上記金属含有レジスト膜形成用組成物が [P

] 金属含有化合物と [Q] 溶媒とを含有する場合、上記金属含有レジスト膜形成用組成物中の [Q] 溶媒以外の成分に占める [P] 金属含有化合物の含有割合が50質量%以上であることが好ましい。 [P] 金属含有化合物の含有割合の下限は、60質量%がより好ましく、70質量%がさらに好ましい。一方、上記含有割合の上限としては、100質量%が好ましいものの、98質量%であってもよく、95質量%であってもよい。

[0144] [露光工程]

本工程では、上記金属含有レジスト膜形成用組成物塗工工程により形成された金属含有レジスト膜を極端紫外線（波長13.5nm等、「EUV」ともいう。）により露光する。本工程により、レジスト膜における露光部と未露光部との間で現像液への溶解性に差異が生じる。露光条件は用いるレジスト膜形成用組成物の種類等に応じて適宜決定することができる。

[0145] また、本工程では、上記露光後、解像度、パターンプロファイル、現像性等のレジスト膜の性能を向上させるために、ポストエクスポージャーバーク（以下、「PEB」ともいう。）を行うことができる。PEB温度及びPEB時間としては、使用されるレジスト膜形成用組成物の種類等に応じて適宜決定することができる。PEB温度の下限としては、50℃が好ましく、70℃がより好ましい。PEB温度の上限としては、200℃が好ましく、150℃がより好ましい。PEB時間の下限としては、10秒が好ましく、30秒がより好ましい。PEB時間の上限としては、600秒が好ましく、300秒がより好ましい。

[0146] [現像工程]

本工程では、少なくとも上記露光された金属含有レジスト膜を現像する。この現像に用いる現像液としては、アルカリ水溶液（アルカリ現像液）、有機溶媒含有液（有機溶媒現像液）等が挙げられる。例えばアルカリ現像液を用いたポジ型の場合、金属含有レジスト膜における露光部のアルカリ水溶液への溶解性が高まっていることから、アルカリ現像を行うことで露光部が除去されることにより、ポジ型のレジストパターンが形成される。また、有機

溶媒現像液を用いたネガ型の場合、金属含有レジスト膜における露光部の有機溶媒への溶解性が低下していることから、有機溶媒現像を行うことで有機溶媒への溶解性が相対的に高い未露光部が除去されることにより、ネガ型のレジストパターンが形成される。

[0147] アルカリ現像において用いる現像液としては、特に制限されず、公知の現像液を用いることができる。アルカリ現像用の現像液として、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ-[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ水溶液等を挙げることができる。これらの中でも、TMAH水溶液が好ましく、2. 38質量% TMAH水溶液がより好ましい。

[0148] なお、有機溶媒現像を行う場合の現像液としては、例えば、上述の金属含有レジスト用下層膜形成組成物における溶媒として例示したものと同様のものが挙げられる。有機溶媒としては、ケトン系溶媒、エステル系溶媒が好ましく、2-ヘプタノン、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルがより好ましい。

[0149] 上記露光された金属含有レジスト膜の現像は、有機溶媒現像であることが好ましい。

[0150] 本工程では、上記現像後、洗浄及び／又は乾燥を行ってもよい。

[0151] [金属含有レジスト用下層膜パターン形成工程]

本工程では、上記レジストパターンをマスクとして上記金属含有レジスト用下層膜をエッチングして金属含有レジスト用下層膜パターンを形成する。

[0152] 上記エッチングは、ドライエッチングでもウェットエッチングでもよいが

、ドライエッチングが好ましい。

[0153] ドライエッチングは、例えば公知のドライエッチング装置を用いて行うことができる。ドライエッチングに使用するエッチングガスとしては、エッチングされる金属含有レジスト用下層膜の元素組成等により、適宜選択することができる。例えば CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 等のフッ素系ガス、 Cl_2 、 BCl_3 等の塩素系ガス、 O_2 、 O_3 、 H_2O 等の酸素系ガス、 H_2 、 NH_3 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_4 、 C_3H_6 、 C_3H_8 、 HF 、 HI 、 HBr 、 HCl 、 NO 等の還元性ガス、 He 、 N_2 、 Ar 等の不活性ガスなどが用いられる。これらのガスは混合して用いることもできる。金属含有レジスト用下層膜のドライエッチングには、通常フッ素系ガスが用いられ、これに酸素系ガスと不活性ガスを混合したものが好適に用いられる。

[0154] [エッチング工程]

本工程では、上記金属含有レジスト用下層膜パターンをマスクとしたエッチングをする。より具体的には、上記金属含有レジスト用下層膜パターン形成工程で得られた金属含有レジスト用下層膜に形成されたパターンをマスクとした1又は複数回のエッチングを行って、パターンニングされた基板を得る。

[0155] 基板上に有機下層膜を形成した場合には、金属含有レジスト用下層膜パターンをマスクとして有機下層膜をエッチングすることにより有機下層膜のパターンを形成した後に、この有機下層膜パターンをマスクとして基板をエッチングすることにより、基板にパターンを形成する。

[0156] 上記エッチングは、ドライエッチングでもウェットエッチングでもよいが、ドライエッチングが好ましい。

[0157] 有機下層膜にパターンを形成する際のドライエッチングは、公知のドライエッチング装置を用いて行うことができる。ドライエッチングに使用するエッチングガスとしては、金属含有レジスト用下層膜及びエッチングされる有機下層膜の元素組成等により、適宜選択することができる。エッチングガス

としては、上述の金属含有レジスト用下層膜のエッチング用のガスを好適に用いることができ、これらのガスは混合して用いることもできる。金属含有レジスト用下層膜パターンをマスクとした有機下層膜のドライエッチングには、通常、酸素系ガスが用いられる。

[0158] 有機下層膜パターンをマスクとして基板にパターンを形成する際のドライエッチングは、公知のドライエッチング装置を用いて行うことができる。ドライエッチングに使用するエッチングガスとしては、有機下層膜及びエッチングされる基板の元素組成等により、適宜選択することができ、例えば上記金属含有レジスト用下層膜のドライエッチングに用いられるエッチングガスとして例示したものと同様のエッチングガス等が挙げられる。複数回の異なるエッチングガスにより、エッチングを行ってもよい。上記エッチングの後、所定のパターンを有する半導体基板を製造することができる。

[0159] 《金属含有レジスト用下層膜形成組成物》

当該金属含有レジスト用下層膜形成組成物は、[A]化合物と、[B]溶媒とを含有する。当該組成物としては、上記半導体基板の製造方法において用いられる金属含有レジスト用下層膜形成組成物を好適に採用することができる。

実施例

[0160] 以下、実施例を説明する。なお、以下に示す実施例は、本発明の代表的な実施例の一例を示したものであり、これにより本発明の範囲が狭く解釈されることはない。

[0161] 本実施例における中間体としての化合物(a)及び[A]化合物の平均分子量(Mw)の測定、[A]化合物の溶液の濃度の測定、並びに膜の平均厚みの測定は下記の方法により行った。

[0162] [重量平均分子量(Mw)]

化合物(a)としての化合物(a-1)～化合物(a-13)及び[A]化合物の重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、東ソー(株)のGPCカラム(「G2000HXL

」2本、「G3000HXL」1本及び「G4000HXL」1本)を使用し、以下の条件により測定した。

溶離液：テトラヒドロフラン（和光純薬工業（株））

流量：1.0 mL/分

試料濃度：1.0質量%

試料注入量：100 μ L

カラム温度：40℃

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

[0163] [[A] 化合物の溶液の濃度]

[A] 化合物の溶液0.5 gを250℃で30分間焼成して得られた残渣の質量を測定し、この残渣の質量を[A]化合物の溶液の質量で除することにより、[A]化合物の溶液の濃度（質量%）を算出した。

[0164] [膜の平均厚み]

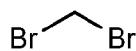
膜の平均厚みは、分光エリプソメータ（J. A. WOOLLAM社の「M2000D」）を用いて測定した。詳細には、シリコンウェハ上に形成した膜の中心を含む5 cm間隔の任意の9点の位置で膜厚を測定し、それらの膜厚の平均値を算出して平均厚みとした。

[0165] <化合物(a-1)～(a-13)の合成>

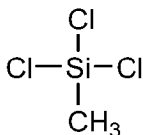
合成例1-1～1-13において、合成に使用した単量体（以下、「単量体(H-1)、(S-1)～(S-9)」ともいう）を以下に示す。

[0166]

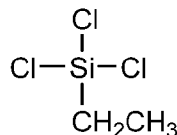
[化9]



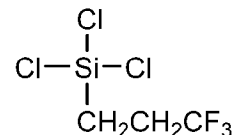
H-1



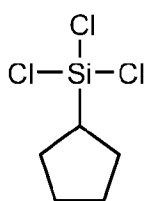
S-1



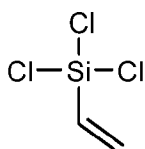
S-2



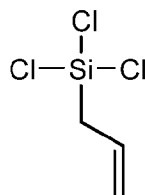
S-3



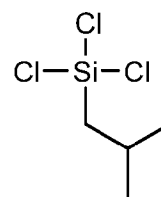
S-4



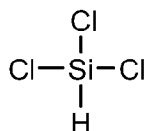
S-5



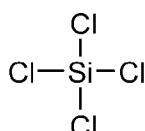
S-6



S-7



S-8



S-9

[0167] [合成例 1-1] (化合物 (a-1) の合成)

窒素置換した反応容器に、マグネシウム 5.83 g 及びテトラヒドロフラン 11.12 g を加え、20℃で攪拌した。次に、単量体 (H-1) 17.38 g 及び単量体 (S-1) 14.94 g (モル比率: 50/50 (モル%)) をテトラヒドロフラン 111.15 g に溶解させ、単量体溶液を調製した。反応容器内を 20℃とし、攪拌しながら上記単量体溶液を 1 時間かけて滴下した。滴下終了時を反応の開始時間とし、40℃で 1 時間、その後 60℃で 3 時間攪拌した後、テトラヒドロフラン 66.69 g を添加し、10℃

以下に冷却し、重合反応液を得た。次いで、この重合反応液にトリエチルアミン30.36gを加えた後、攪拌しながら、メタノール9.61gを10分かけて滴下した。滴下終了時を反応の開始時間とし、20℃で1時間攪拌した後、反応液をジイソプロピルエーテル220g中に投入し、析出した塩をろ別した。次に、エバポレーターを用いて、ろ液中のテトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、トリエチルアミン及びメタノールを除去した。得られた残渣にジイソプロピルエーテル50gを投入し析出した塩をろ別し、ろ液にジイソプロピルエーテルを添加することで濃度12質量%の化合物(a-1)を得た。化合物(a-1)のMwはで850あった。

[0168] [合成例1-2~1-13] (化合物(a-2)~(a-13)の合成)

下記表1に示す種類及び使用量の各単量体を使用した以外は、合成例1-1と同様にして、化合物(a-2)~(a-13)のジイソプロピルエーテル溶液を得た。得られた化合物(a)のMwを表1に併せて示す。表1中の「-」は、該当する単量体を使用しなかったことを示す。

[0169]

[表1]

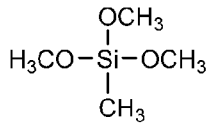
	化合物(a)	各単量体仕込み量(モル%)										濃度 (質量%)	MW			
		H-1	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9					
合成例1-1	a-1	50	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12	850
合成例1-2	a-2	50	45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	12	900
合成例1-3	a-3	50	35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	12	950
合成例1-4	a-4	50	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25	—	12	1,000
合成例1-5	a-5	50	45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	12	1,000
合成例1-6	a-6	50	—	45	—	—	—	—	—	—	—	—	5	—	12	850
合成例1-7	a-7	50	—	—	45	—	—	—	—	—	—	—	5	—	12	850
合成例1-8	a-8	50	—	—	—	45	—	—	—	—	—	—	5	—	12	800
合成例1-9	a-9	50	—	—	—	—	—	45	—	—	—	—	5	—	12	850
合成例1-10	a-10	50	—	—	—	—	—	—	—	45	—	—	5	—	12	800
合成例1-11	a-11	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	45	5	—	12	800
合成例1-12	a-12	50	25	—	—	25	—	—	—	—	—	—	—	—	12	800
合成例1-13	a-13	50	22.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	27.5	—	12	1,100

[0170] < [A] 化合物の合成 >

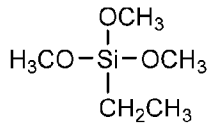
合成例2-1~2-29において、合成に使用した単量体（以下、「単量体（M-1）~（M-9）」ともいう）を以下に示す。また、以下の合成例

2-1~2-29において、モル%は、使用した化合物(a-1)~(a-13)及び単量体(M-1)~(M-9)におけるケイ素原子の合計モル数を100モル%とした場合の値を意味する。

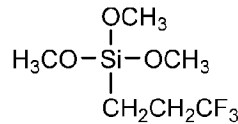
[0171] [化10]



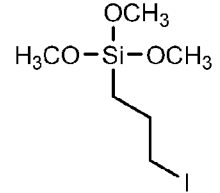
M-1



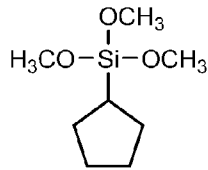
M-2



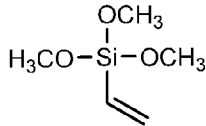
M-3



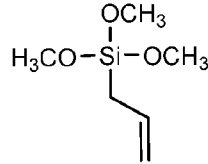
M-4



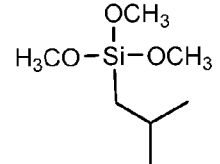
M-5



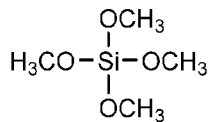
M-6



M-7



M-8



M-9

[0172] [合成例2-1] (化合物(A-1)の合成)

反応容器に、上記合成例1-1で得た化合物(a-1)のジイソプロピルエーテル溶液23.87g及びアセトン24.29gを加えた。上記反応容器内を30℃とし、攪拌しながら3.2質量%シュウ酸水溶液1.84gを20分間かけて滴下した。滴下終了時を反応の開始時間とし、40℃で4時間攪拌した後、反応容器内を30℃以下に冷却した。次に、この反応容器にジイソプロピルエーテル25.0g及び水150gを加え、分液抽出を行った後、得られた有機層に酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル75

gを加え、エバポレーターを用いて、水、アセトン、ジイソプロピルエーテル、反応により生成したアルコール類及び余剰の酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルを除去した。次いで、得られた溶液に脱水剤としてのオルトギ酸トリメチル5.0gを加え、40℃で1時間反応させた後、反応容器内を30℃以下に冷却した。エバポレーターを用いて、反応により生成したアルコール類、エステル類、オルトギ酸トリメチル及び余剰の酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルを除去することで、[A]化合物としての化合物(A-1)の濃度5質量%溶液を得た。化合物(A-1)のMwは1,800であった。

[0173] [合成例2-2~2-29] (化合物(A-2)~(A-26)及び(AJ-1)~(AJ-3)の合成)

下記表2に示す種類及び使用量の各化合物及び各単量体を使用した以外は合成例2-1と同様にして、[A]化合物としての化合物(A-2)~(A-26)及び(AJ-1)~(AJ-3)の酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルまたはプロピレングリコールモノエチルエーテル溶液を得た。また、下記表2中の単量体における「-」は、該当する単量体を使用しなかったことを示す。得られた[A]化合物の溶液の濃度(質量%)及び[A]化合物のMwを表2に併せて示す。

[0174]

[表2]

	[A]化合物	化合物及び各単量体仕込み量(セル%)											濃度 (質量%)	Mw		
		化合物		M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9				
		a-1	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
合成例2-1	A-1	a-1	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	1800
合成例2-2	A-2	a-2	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	1900
合成例2-3	A-3	a-3	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	2000
合成例2-4	A-4	a-4	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	2200
合成例2-5	A-5	a-5	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	2200
合成例2-6	A-6	a-6	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	1800
合成例2-7	A-7	a-7	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	1800
合成例2-8	A-8	a-8	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	1700
合成例2-9	A-9	a-9	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	1800
合成例2-10	A-10	a-10	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	1700
合成例2-11	A-11	a-11	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	1700
合成例2-12	A-12	a-12	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	1700
合成例2-13	A-13	a-1	90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	5	2100
合成例2-14	A-14	a-1	50	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	2100
合成例2-15	A-15	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	2500
合成例2-16	A-16	—	—	90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	5	1900
合成例2-17	A-17	—	—	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	5	2000
合成例2-18	A-18	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	5	2100
合成例2-19	A-19	—	—	—	90	—	—	—	—	—	—	—	—	10	5	1800
合成例2-20	A-20	—	—	—	—	90	—	—	—	—	—	—	—	10	5	1800
合成例2-21	A-21	—	—	—	—	—	90	—	—	—	—	—	—	10	5	1800
合成例2-22	A-22	—	—	—	—	—	—	90	—	—	—	—	—	10	5	1700
合成例2-23	A-23	—	—	—	—	—	—	—	90	—	—	—	—	10	5	1800
合成例2-24	A-24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	90	—	—	10	5	1700
合成例2-25	A-25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	90	—	10	5	1700
合成例2-26	A-26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	90	—	5	1700
合成例2-27	A _v -1	a-13	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	1700
合成例2-28	A _U -2	a-1	45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	2000
合成例2-29	A _U -3	—	—	45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	2300

[0175] <金属含有レジスト用下層膜形成組成物の調製>

金属含有レジスト用下層膜形成組成物の調製に用いた成分を以下に示す。
 なお、以下の実施例1-1~1-32、比較例1-1~1-3においては、

特に断りのない限り、質量部は使用した成分の合計質量を100質量部とした場合の値を示す。

[0176] [[A] 化合物 (比較用も含む)]

A-1 ~ A-26 : 上記合成した化合物 (A-1) ~ (A-26)

AJ-1 ~ AJ-3 : 比較用に上記合成した化合物 (AJ-1) ~ (AJ-3)

[0177] [[B] 溶媒]

B-1 : 酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル

B-2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル

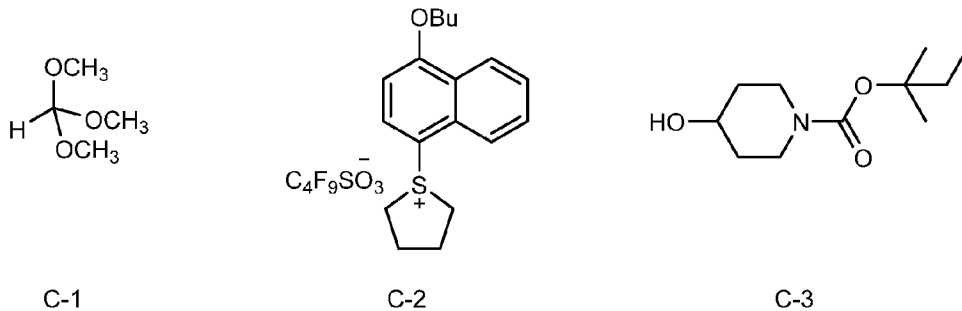
[0178] [[C] その他の任意成分]

C-1 (オルトエステル) : オルトギ酸トリメチル

C-2 (酸発生剤) : 下記式 (C-2) で表される化合物 (式中、「Bu」はn-ブチル基を表す。)

C-3 (塩基性化合物) : 下記式 (C-3) で表される化合物

[0179] [化11]



[0180] [実施例1-1] (組成物(J-1)の調製)

[A] 化合物としての (A-1) 0.50質量部 (但し、溶媒を除く。)、
 [B] 溶媒としての (B-1) 99.50質量部 ([A] 化合物の溶液に含まれる溶媒 (B-1) も含む) を混合し、得られた溶液を孔径0.2 μmのポリテトラフルオロエチレン (PTFE) メンブランフィルターでろ過して、ケイ素含有組成物 (J-1) を調製した。

[0181] [実施例1-2 ~ 1-32、比較例1-1 ~ 1-3] (組成物 (J-2) ~

(J-32) 及び (j-1) ~ (j-3) の調製)

下記表3に示す種類及び配合量の各成分を使用した以外は実施例1-1と同様にして、実施例1-2~1-32の組成物(J-2)~(J-32)及び比較例1-1~1-3の組成物(j-1)~(j-3)を調製した。下記表3中の「-」は、該当する成分を使用しなかったことを示す。

[0182] <評価>

上記調製した金属含有レジスト用下層膜形成組成物を用いて、以下の方法により、レジストパターンの矩形性を評価した。評価結果を下記表3に示す。

[0183] <レジスト組成物(R-1)の調製>

[0184] [金属含有化合物の合成]

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

[0185] 上記合成した化合物(S-1)2質量部と、プロピレングリコールモノエチルエーテル98質量部とを混合し、得られた混合物を活性化4 Åモレキュラーシーブにより残留水を除去した後、孔径0.2 μmのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)メンブランフィルターでろ過して、レジスト組成物(R-1)を調製した。

[0186] [レジストパターン矩形性(EUV露光)]

12インチシリコンウェハ上に、有機下層膜形成用材料(JSR(株)の「HM8006」)をスピンコーター(東京エレクトロン(株)の「CLEAN TRACK ACT12」)による回転塗工法により塗工した後、2

50℃で60秒間加熱を行うことにより平均厚み100nmの有機下層膜を形成した。この有機下層膜上に、上記調製した金属含有レジスト用下層膜形成組成物を塗工し、220℃で60秒間加熱した後、23℃で30秒間冷却することにより平均厚み5nmの金属含有レジスト用下層膜を形成した。この金属含有レジスト用下層膜上に、レジスト組成物(R-1)を、上記スピコーターによる回転塗工法により塗工し、所定の時間経過後に、90℃で60秒間加熱してから、23℃で30秒間冷却することにより平均厚み35nmのレジスト膜を形成した。EUVスキャナー(ASML社の「TWINSCAN NXE:3300B」(NA0.3、シグマ0.9、クアドルポール照明、ウェハ上寸法が線幅25nmの1対1ラインアンドスペースのマスク)を用いてレジスト膜に露光を行った。露光後、基板を110℃で60秒間加熱し、次いで23℃で60秒間冷却した。その後、現像液としてDev-1:2-ヘプタノン(20~25℃)又はDev-2:酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル(20~25℃)を用い、パドル法により現像した後、乾燥することにより、レジストパターンが形成された評価用基板を得た。上記評価用基板のレジストパターンの測長及び観察には走査型電子顕微鏡((株)日立ハイテクの「SU8220」)を用いた。パターン矩形性は、パターンの断面形状が矩形である場合を「A」(良好)と、パターンの断面形状に裾引きがある場合を「B」(やや良好)と、パターンに残渣(欠陥)がある場合を「C」(不良)と評価した。

[0187]

[表3]

	金属含有レジスト用下層膜形成組成物	[A]化合物		[B]溶媒		[C]その他の任意成分		レジストパターン矩形性 現像液:Dev-1	レジストパターン矩形性 現像液:Dev-2
		種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)		
実施例1-1	J-1	A-1	0.50	B-1	99.50	—	—	A	A
実施例1-2	J-2	A-2	0.50	B-1	99.50	—	—	A	A
実施例1-3	J-3	A-2	0.50	B-1	96.50	C-1	3.00	A	A
実施例1-4	J-4	A-2	0.50	B-1	99.47	C-2	0.03	A	A
実施例1-5	J-5	A-2	0.50	B-1	99.47	C-3	0.03	A	A
実施例1-6	J-6	A-3	0.50	B-1	99.50	—	—	A	A
実施例1-7	J-7	A-4	0.50	B-1	99.50	—	—	B	B
実施例1-8	J-8	A-5	0.50	B-1	99.50	—	—	A	A
実施例1-9	J-9	A-6	0.50	B-1	99.50	—	—	A	A
実施例1-10	J-10	A-7	0.50	B-1	99.50	—	—	A	A
実施例1-11	J-11	A-8	0.50	B-1	99.50	—	—	A	A
実施例1-12	J-12	A-9	0.50	B-1	99.50	—	—	A	A
実施例1-13	J-13	A-10	0.50	B-1	99.50	—	—	A	A
実施例1-14	J-14	A-11	0.50	B-1	99.50	—	—	A	A
実施例1-15	J-15	A-12	0.50	B-1	99.50	—	—	A	A
実施例1-16	J-16	A-13	0.50	B-1	99.50	—	—	A	A
実施例1-17	J-17	A-14	0.50	B-1	99.50	—	—	A	A
実施例1-18	J-18	A-15	0.50	B-1/B-2	29.85/69.65	—	—	A	A
実施例1-19	J-19	A-16	0.50	B-1/B-2	29.85/69.65	—	—	A	A
実施例1-20	J-20	A-16	0.50	B-1/B-2	28.95/67.55	C-1	3.00	A	A
実施例1-21	J-21	A-16	0.50	B-1/B-2	29.84/69.63	C-2	0.03	A	A
実施例1-22	J-22	A-16	0.50	B-1/B-2	29.84/69.63	C-3	0.03	A	A
実施例1-23	J-23	A-17	0.50	B-1/B-2	29.85/69.65	—	—	A	A
実施例1-24	J-24	A-18	0.50	B-1/B-2	29.85/69.65	—	—	B	B
実施例1-25	J-25	A-19	0.50	B-1/B-2	29.85/69.65	—	—	A	A
実施例1-26	J-26	A-20	0.50	B-1/B-2	29.85/69.65	—	—	A	A
実施例1-27	J-27	A-21	0.50	B-1/B-2	29.85/69.65	—	—	A	A
実施例1-28	J-28	A-22	0.50	B-1/B-2	29.85/69.65	—	—	A	A
実施例1-29	J-29	A-23	0.50	B-1/B-2	29.85/69.65	—	—	A	A
実施例1-30	J-30	A-24	0.50	B-1/B-2	29.85/69.65	—	—	A	A
実施例1-31	J-31	A-25	0.50	B-1/B-2	29.85/69.65	—	—	A	A
実施例1-32	J-32	A-26	0.50	B-1/B-2	29.85/69.65	—	—	A	A
比較例1-1	j-1	AJ-1	0.50	B-1	99.50	—	—	C	C
比較例1-2	j-2	AJ-2	0.50	B-1	99.50	—	—	C	C
比較例1-3	j-3	AJ-3	0.50	B-1/B-2	29.85/69.65	—	—	C	C

[0188] 上記表3の結果から明らかなように、実施例の組成物から形成された金属含有レジスト用下層膜は、比較例の組成物から形成された金属含有レジスト用下層膜と比較して、優れたパターン矩形性を発揮することができた。

産業上の利用可能性

[0189] 本発明の半導体基板の製造方法及び金属含有レジスト用下層膜形成組成物

によれば、優れたパターン矩形性を有する金属含有レジスト用下層膜を形成することができる。したがって、これらは半導体基板の製造等に好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1]

基板に直接又は間接に金属含有レジスト用下層膜形成組成物を塗工する工程と、

上記金属含有レジスト用下層膜形成組成物塗工工程により形成された金属含有レジスト用下層膜に金属含有レジスト膜形成用組成物を塗工する工程と、

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

少なくとも上記露光された金属含有レジスト膜を現像する工程とを備え、

上記金属含有レジスト用下層膜形成組成物が、

下記式(1-1)で表される構造単位($\alpha-1$)及び下記式(1-2)で表される構造単位($\alpha-2$)からなる群より選ばれる少なくとも一種の構造単位を有する化合物と、

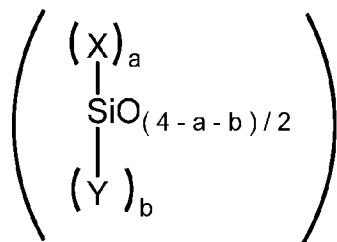
溶媒と

を含有し、

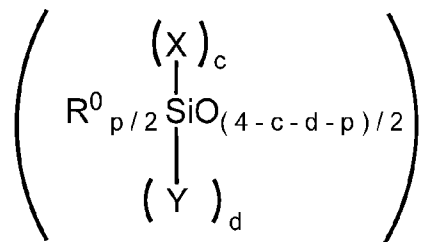
上記化合物を構成する全構造単位に対する上記構造単位($\alpha-1$)及び上記構造単位($\alpha-2$)の含有割合の合計が50モル%以上100モル%以下である、

半導体基板の製造方法。

[化1]



(1-1)



(1-2)

(式(1-1)中、Xは、炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基

又は少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1～20の1価の脂肪族炭化水素基である。aは、1～3の整数である。aが2以上の場合、複数のXは互いに同一又は異なる。Yは、炭素数1～20の1価の有機基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子である。bは、0～2の整数である。bが2の場合、2つのYは互いに同一又は異なる。ただし、 $a + b$ は、3以下である。

式(1-2)中、Xは、炭素数1～20の1価の脂肪族炭化水素基又は少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1～20の1価の脂肪族炭化水素基である。cは、1～3の整数である。cが2以上の場合、複数のXは互いに同一又は異なる。Yは、炭素数1～20の1価の有機基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子である。dは、0～2の整数である。dが2の場合、2つのYは互いに同一又は異なる。R^oは、2つのケイ素原子に結合する置換又は非置換の炭素数1～20の2価の炭化水素基である。pは、1～3の整数である。pが2以上の場合、複数のR^oは互いに同一又は異なる。ただし、 $c + d + p$ は、4以下である。)

- [請求項2] 上記金属含有レジスト用下層膜の膜厚が6 nm以下である、請求項1に記載の半導体基板の製造方法。
- [請求項3] 上記化合物を構成する全構造単位に対する上記構造単位($\alpha - 1$)及び上記構造単位($\alpha - 2$)の含有割合の合計が60モル%以上100モル%以下である、請求項1又は請求項2に記載の半導体基板の製造方法。
- [請求項4] 上記金属含有レジスト膜形成用組成物は金属含有化合物と溶媒とを含有し、上記金属含有レジスト膜形成用組成物中の上記溶媒以外の成分に占める上記金属化合物の含有割合が50質量%以上である、請求項1又は請求項2に記載の半導体基板の製造方法。
- [請求項5] 上記露光された金属含有レジスト膜の現像は、有機溶媒現像である、請求項1又は請求項2に記載の半導体基板の製造方法。

[請求項6] 下記式(1-1)で表される構造単位($\alpha-1$)及び下記式(1-2)で表される構造単位($\alpha-2$)からなる群より選ばれる少なくとも一種の構造単位を有する化合物と、

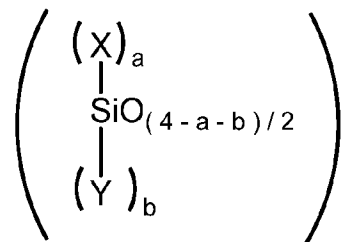
溶媒と

を含有し、

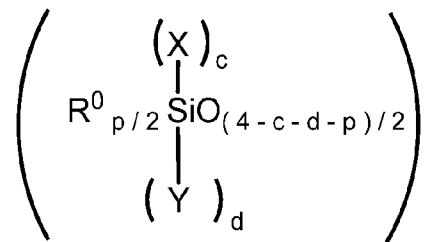
上記化合物を構成する全構造単位に対する上記構造単位($\alpha-1$)及び上記構造単位($\alpha-2$)の含有割合の合計が50モル%以上100モル%以下である、

金属含有レジスト用下層膜形成組成物。

[化2]



(1-1)



(1-2)

(式(1-1)中、Xは、炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基又は少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基である。aは、1~3の整数である。aが2以上の場合、複数のXは互いに同一又は異なる。Yは、炭素数1~20の1価の有機基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子である。bは、0~2の整数である。bが2の場合、2つのYは互いに同一又は異なる。ただし、a+bは、3以下である。

式(1-2)中、Xは、炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基又は少なくとも1つのハロゲン原子で置換された炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基である。cは、1~3の整数である。cが2以上の場合、複数のXは互いに同一又は異なる。Yは、炭素数1~20の1価の有機基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子である。dは、0~

2の整数である。dが2の場合、2つのYは互いに同一又は異なる。R^oは、2つのケイ素原子に結合する置換又は非置換の炭素数1～20の2価の炭化水素基である。pは、1～3の整数である。pが2以上の場合、複数のR^oは互いに同一又は異なる。ただし、c + d + pは、4以下である。）

[請求項7] 膜厚が6 nm以下の金属含有レジスト用下層膜の形成用である、請求項6に記載の金属含有レジスト用下層膜形成組成物。

[請求項8] 上記化合物を構成する全構造単位に対する上記構造単位 ($\alpha - 1$) 及び上記構造単位 ($\alpha - 2$) の含有割合の合計が60モル%以上100モル%以下である、請求項6又は請求項7に記載の金属含有レジスト用下層膜形成組成物。

[請求項9] 上記式(1-1)及び式(1-2)中、Xは、炭素数1～5の1価の鎖状脂肪族飽和炭化水素基又は炭素数3～6の1価の脂環式飽和炭化水素基である、請求項6又は請求項7に記載の金属含有レジスト用下層膜形成組成物。

[請求項10] 上記金属含有レジスト膜形成用組成物は金属化合物と溶媒とを含有し、上記金属含有レジスト膜形成用組成物中の上記溶媒以外の成分に占める上記金属化合物の含有割合が50質量%以上である、請求項6又は請求項7に記載の金属含有レジスト用下層膜形成組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/010059

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G03F 7/11</i> (2006.01)i; <i>C08G 77/04</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/004</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/027</i> (2006.01)i FI: G03F7/11 503; G03F7/11 502; G03F7/004; G03F7/004 531; C08G77/04; H01L21/30 573		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F7/11; C08G77/04; G03F7/004; H01L21/027		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/215240 A1 (JSR CORPORATION) 28 October 2021 (2021-10-28) paragraphs [0008]-[0047], [0099], [0105], [0143]	1-10
A	WO 2022/260154 A1 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) 15 December 2022 (2022-12-15) entire text, all drawings	1-10
A	WO 2021/221171 A1 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) 04 November 2021 (2021-11-04) entire text, all drawings	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 May 2024		Date of mailing of the international search report 28 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/010059

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/215240 A1	28 October 2021	US 2023/0069221 A1 paragraphs [0006]-[0052], [0116], [0124], [0169]-[0170] KR 10-2023-0007332 A	
WO 2022/260154 A1	15 December 2022	CN 117460995 A entire text, all drawings KR 10-2024-0018658 A	
WO 2021/221171 A1	04 November 2021	US 2023/0168582 A1 entire text, all drawings CN 115485624 A KR 10-2023-0003058 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/11(2006.01)i; C08G 77/04(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i FI: G03F7/11 503; G03F7/11 502; G03F7/004; G03F7/004 531; C08G77/04; H01L21/30 573		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G03F7/11; C08G77/04; G03F7/004; H01L21/027		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2021/215240 A1 (J S R株式会社) 28.10.2021 (2021 - 10 - 28) 段落 [0008] - [0047]、[0099]、[0105]、[0143]	1-10
A	WO 2022/260154 A1 (日産化学株式会社) 15.12.2022 (2022 - 12 - 15) 全文、全図	1-10
A	WO 2021/221171 A1 (日産化学株式会社) 04.11.2021 (2021 - 11 - 04) 全文、全図	1-10
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17.05.2024	国際調査報告の発送日 28.05.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 長田 守夫 2C 1171 電話番号 03-3581-1101 内線 3261	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/010059

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/215240	A1	28.10.2021	US	2023/0069221	A1	
				段落 [0006] - [0052]、[0116]、[0124]、[0169] - [0170]			
				KR 10-2023-0007332 A			

WO	2022/260154	A1	15.12.2022	CN	117460995	A	
				全文、全図			
				KR 10-2024-0018658 A			

WO	2021/221171	A1	04.11.2021	US	2023/0168582	A1	
				全文、全図			
				CN 115485624 A			
				KR 10-2023-0003058 A			
