

(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6月20日(20.06.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/128157 A1

(51) 国際特許分類:

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

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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/044049

(22) 国際出願日: 2023年12月8日(08.12.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-200258 2022年12月15日(15.12.2022) JP

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

(72) 発明者: 緒方 裕斗(OGATA Hiroto); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP). 田村 護(TAMURA Mamoru); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP).

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

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

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING RESIST UNDERLAYER FILM

(54) 発明の名称: レジスト下層膜形成用組成物

(57) Abstract: This composition for forming a resist underlayer film comprises a polymer (A) having a boric acid structure and a solvent (B).

(57) 要約: ボロン酸構造を有するポリマー (A) 及び溶剤 (B) を含む、レジスト下層膜形成用組成物。



WO 2024/128157 A1

明 細 書

発明の名称：レジスト下層膜形成用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、レジスト下層膜形成用組成物、レジスト下層膜、積層体、半導体素子の製造方法、及びパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から半導体装置の製造において、レジスト組成物を用いたリソグラフィによる微細加工が行われている。前記微細加工は、シリコンウェハー等の半導体基板上にフォトレジスト組成物の薄膜を形成し、その上にデバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたフォトレジストパターンを保護膜として基板をエッチング処理することにより、基板表面に、前記フォトレジストパターンに対応する微細凹凸を形成する加工法である。近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線も、従来使用されていた i 線（波長 365 nm）、KrF エキシマレーザー（波長 248 nm）、ArF エキシマレーザー（波長 193 nm）に加え、最先端の微細加工には EUV 光（波長 13.5 nm）又は EB（電子線）の実用化が検討されている。これに伴い、半導体基板等からの影響による、レジストパターン形成不良が大きな問題となっている。そこでこの問題を解決すべく、レジストと半導体基板の間にレジスト下層膜を設ける方法が広く検討されている。

[0003] 特許文献 1 には、ハロゲン原子を有するナフタレン環を含むリソグラフィ用下層膜形成組成物が開示されている。特許文献 2 には、ハロゲン化反射防止膜が開示されている。特許文献 3 には、レジスト下層膜形成用組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1：国際公開 2006/003850 号公報

特許文献2：特表2005-526270号公報

特許文献3：国際公開2020/111068号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] レジスト下層膜に要求される特性としては、例えば、上層に形成されるレジスト膜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）、レジストパターンを高感度で形成できることが挙げられる。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、レジストパターンを高感度で形成できるレジスト下層膜を形成可能なレジスト下層膜形成用組成物、並びに当該レジスト下層膜形成用組成物を用いた、レジスト下層膜、積層体、半導体素子の製造方法、及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

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

[0007] すなわち、本発明は以下の態様を包含するものである。

[1] ボロン酸構造を有するポリマー（A）及び溶剤（B）を含む、レジスト下層膜形成用組成物。

[2] 前記ボロン酸構造がアリールボロン酸構造である、[1]に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[3] 前記溶剤（B）が、アルキレングリコールモノアルキルエーテル及びアルキレングリコールモノアルキルエーテルのモノカルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも一種を含む、[1]又は[2]に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[4] 架橋剤（C）を更に含む、[1]から[3]のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[5] 前記架橋剤（C）が、アミノプラスト架橋剤及びフェノプラスト架橋剤からなる群より選択される少なくとも1種である、[4]に記載のレ

ジスト下層膜形成用組成物。

〔６〕 硬化触媒（Ｄ）を更に含む、〔１〕から〔５〕のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

〔７〕 〔１〕から〔６〕のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物の硬化物である、レジスト下層膜。

〔８〕 半導体基板と、

〔７〕に記載のレジスト下層膜と、

を備える積層体。

〔９〕 半導体基板の上に、〔１〕から〔６〕のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いて、レジスト下層膜を形成する工程と、

前記レジスト下層膜の上に、レジスト膜を形成する工程と、を含む、半導体素子の製造方法。

〔１０〕 半導体基板の上に、〔１〕から〔６〕のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いて、レジスト下層膜を形成する工程と、

前記レジスト下層膜の上に、レジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に光又は電子線を照射し、次いで、前記レジスト膜を現像し、レジストパターンを得る工程と、

前記レジストパターンをマスクに用い、前記レジスト下層膜をエッチングする工程と、

を含む、パターン形成方法。

発明の効果

〔０００８〕 本発明によれば、レジストパターンを高感度で形成できるレジスト下層膜を形成可能なレジスト下層膜形成用組成物、並びに当該レジスト下層膜形成用組成物を用いた、レジスト下層膜、積層体、半導体素子の製造方法、及びパターン形成方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔０００９〕（レジスト下層膜形成用組成物）

本発明のレジスト下層膜形成用組成物は、ポリマー（Ａ）、及び溶剤（Ｂ

)を含む。

レジスト下層膜形成用組成物は、架橋剤 (C)、硬化触媒 (D) などを含んでいてもよい。

ポリマー (A) は、ボロン酸構造を有する。

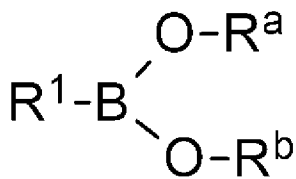
ポリマー (A) がボロン酸構造を有することにより、レジストパターンを高感度で形成することができる。

[0010] <ポリマー (A)>

ポリマー (A) は、ボロン酸構造を有する。

ボロン酸構造は、例えば、下記式 (B 1) で表される構造である。

[化1]



(B1)

(式 (B 1) 中、 R^a 及び R^b は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1～4 のアルキル基、フェニル基、又はトリル基を表す。また、 R^a 及び R^b は一緒になって炭素原子数 3～6 の環構造を形成していてもよい。

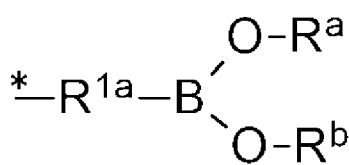
R^1 は、2 価以上の有機基を表す。)

[0011] R^1 は、例えば、2 価又は 3 価である。

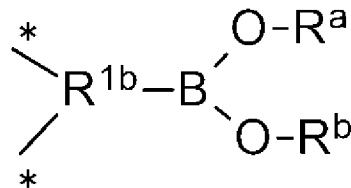
R^1 が 2 価である場合、式 (B 1) は下記式 (B 1-1) で表される。

R^1 が 3 価である場合、式 (B 1) は下記式 (B 1-2) で表される。

[化2]



(B1-1)



(B1-2)

(式 (B 1 - 1) 及び式 (B 1 - 2) 中、 R^a 及び R^b は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、フェニル基、又はトリル基を表す。また、 R^a 及び R^b は一緒になって炭素原子数 3 ~ 6 の環構造を形成していてもよい。

R^{1a} は、2 価の有機基を表す。

R^{1b} は、3 価の有機基を表す。

* は、結合手を表す。)

[0012] R^1 、 R^{1a} 、及び R^{1b} の炭素原子数としては、特に制限されないが、1 ~ 10 が好ましい。

R^1 、 R^{1a} 、及び R^{1b} は、例えば、ヘテロ原子を有していてもよい。ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子などが挙げられる。

R^1 、 R^{1a} 、及び R^{1b} は、例えば、炭化水素基であり、好ましくは、炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素基である。

[0013] ボロン酸構造は、本発明の効果を好適に得る観点から、アリールボロン酸構造であることが好ましい。

アリールボロン酸構造は、ボロン酸構造のうち、B (ボロン) に結合した芳香族環を有する構造を指す。

アリールボロン酸構造とは、例えば、式 (B 1) において R^1 が B (ボロン) に結合した芳香族環を有する 2 価以上の有機基である場合の、式 (B 1) で表される構造を指す。

芳香族環としては、芳香族炭化水素環、芳香族複素環が挙げられる。芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環が挙げられる。芳香族複素環としては、例えば、ピリジン環が挙げられる。

[0014] R^1 としては、本発明の効果を好適に得る観点から、ベンゼン環から 2 つ以上の水素原子を除いた基が好ましい。

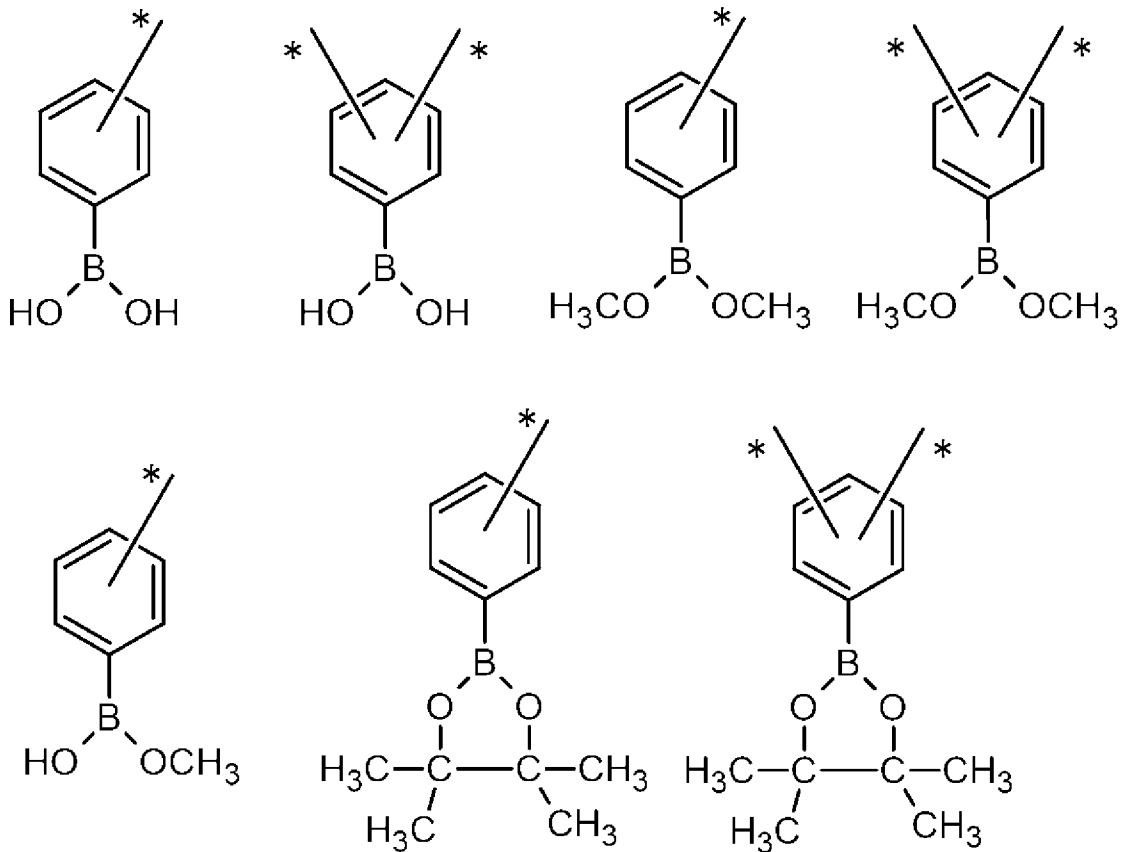
R^{1a} としては、本発明の効果を好適に得る観点から、ベンゼン環から 2 つの水素原子を除いた 2 価の基 (フェニレン基) が好ましい。

R^{1b} としては、本発明の効果を好適に得る観点から、ベンゼン環から 3 つ

の水素原子を除いた3価の基が好ましい。

[0015] ボロン酸構造としては、例えば、以下の構造が挙げられる。

[化3]

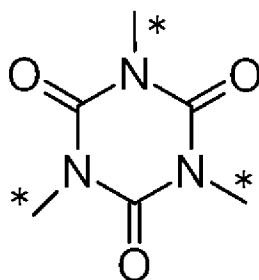


(式中、*は、結合手を表す。)

[0016] ポリマー (A) は、例えば、少なくとも1種以上の単位構造を有し、単位構造の少なくとも1種が、ボロン酸構造を有する。

[0017] ポリマー (A) は、例えば、イソシアヌル酸系ポリマーである。イソシアヌル酸系ポリマーとは、以下のイソシアヌル酸骨格を有するポリマーを指す。

[化4]



(式中、*は、結合手を表す。)

なお、*で表される結合手の一つは、水素原子と結合していてもよい。

[0018] また、ポリマー(A)は、例えば、ポリエステル系ポリマーである。ポリエステル系ポリマーとは、少なくとも主鎖にエステル結合を有するポリマーを指す。ポリエステル系ポリマー中のエステル結合は、例えば、 $-CO-X$ 基(Xは、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は炭素原子数1~4のアルコキシ基を表す。)と、水酸基又はエポキシ基との反応によって、形成される。

なお、あるポリマーがイソシアヌル酸骨格を有しかつ主鎖にエステル結合を有する場合、そのポリマーは、イソシアヌル酸系ポリマーであり、かつポリエステル系ポリマーでもある。

[0019] また、ポリマー(A)は、例えば、ビニル系ポリマーである。ビニル系ポリマーは、例えば、重合性不飽和結合を有する基を有する化合物の重合性不飽和結合が重合してなるポリマーである。ビニル系ポリマーは、ホモポリマーであってもよいし、コポリマーであってもよい。重合性不飽和結合を有する基としては、例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニルアリール基(例えば、スチリル基)、ビニルオキシ基、アリル基などが挙げられる。

[0020] ポリマー(A)は、例えば、単位構造中にヒドロキシ基を有するポリマーである。ヒドロキシ基は、例えば、2級炭素原子に結合するヒドロキシ基である。

[0021] ポリマー(A)は、例えば、アセタール構造及びアミド結合の両方を有する重合体ではない。

また、ポリマー(A)は、例えば、アセタール構造を有する重合体ではない。

アセタール構造とは、同一炭素がエーテル結合を二つ有する構造を指す。

アセタール構造は、例えば、芳香族基の互いに隣り合う2つのヒドロキシ基を保護するアセタール構造である。

[0022] ポリマー(A)は、例えば、脂環構造を含む構造単位及びケイ素原子含有基と結合する官能基の両方を有する重合体ではない。

また、ポリマー（A）は、例えば、脂環構造を含む構造単位及びケイ素原子含有基と結合するヒドロキシホウ素含有基の両方を有する重合体ではない。

また、ポリマー（A）は、例えば、ケイ素原子含有基と結合するヒドロキシホウ素含有基を有する重合体ではない。

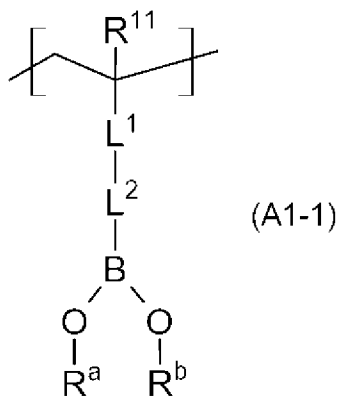
ヒドロキシホウ素含有基としては、例えば、 $-B(OH)_2$ 、 $-B(R)(OH)$ （Rは、炭化水素基を表す。）が挙げられる。

[0023] <<ビニル系ポリマー（A1）>>

ポリマー（A）がビニル系ポリマー（A1）である場合について説明する。

ビニル系ポリマー（A1）は、例えば、下記式（A1-1）で表される単位構造を有する。

[化5]



（式（A1-1）中、 R^{11} は、水素原子、又は炭素原子数1～10のアルキル基を表す。

L^1 は、単結合、又は連結基を表す。

L^2 は、単結合、又は2価の有機基を表す。

R^a 及び R^b は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、フェニル基、又はトリル基を表す。また、 R^a 及び R^b は一緒になって炭素原子数3～6の環構造を形成していてもよい。）

[0024] 炭素原子数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基

、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロブチル基、1-メチルーシクロプロピル基、2-メチルーシクロプロピル基、*n*-ペンチル基、1-メチルー*n*-ブチル基、2-メチルー*n*-ブチル基、3-メチルー*n*-ブチル基、1, 1-ジメチルー*n*-プロピル基、1, 2-ジメチルー*n*-プロピル基、2, 2-ジメチルー*n*-プロピル基、1-エチルー*n*-プロピル基、シクロペンチル基、1-メチルーシクロブチル基、2-メチルーシクロブチル基、3-メチルーシクロブチル基、1, 2-ジメチルーシクロプロピル基、2, 3-ジメチルーシクロプロピル基、1-エチルーシクロプロピル基、2-エチルーシクロプロピル基、*n*-ヘキシル基、1-メチルー*n*-ペンチル基、2-メチルー*n*-ペンチル基、3-メチルー*n*-ペンチル基、4-メチルー*n*-ペンチル基、1, 1-ジメチルー*n*-ブチル基、1, 2-ジメチルー*n*-ブチル基、1, 3-ジメチルー*n*-ブチル基、2, 2-ジメチルー*n*-ブチル基、2, 3-ジメチルー*n*-ブチル基、3, 3-ジメチルー*n*-ブチル基、1-エチルー*n*-ブチル基、2-エチルー*n*-ブチル基、1, 1, 2-トリメチルー*n*-プロピル基、1, 2, 2-トリメチルー*n*-プロピル基、1-エチルー1-メチルー*n*-プロピル基、1-エチルー2-メチルー*n*-プロピル基、シクロヘキシル基、1-メチルーシクロペンチル基、2-メチルーシクロペンチル基、3-メチルーシクロペンチル基、1-エチルーシクロブチル基、2-エチルーシクロブチル基、3-エチルーシクロブチル基、1, 2-ジメチルーシクロブチル基、1, 3-ジメチルーシクロブチル基、2, 2-ジメチルーシクロブチル基、2, 3-ジメチルーシクロブチル基、2, 4-ジメチルーシクロブチル基、3, 3-ジメチルーシクロブチル基、1-*n*-プロピルーシクロプロピル基、2-*n*-プロピルーシクロプロピル基、1-*i*-プロピルーシクロプロピル基、2-*i*-プロピルーシクロプロピル基、1, 2, 2-トリメチルーシクロプロピル基、1, 2, 3-トリメチルーシクロプロピル基、2, 2, 3-トリメチルーシクロプロピル基、1-エチルー2-メチルーシクロプロピル基、2-エチルー1-メチル

ーシクロプロピル基、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基、n-ヘプチル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、n-オクチル基、シクロオクチル基、n-ノニル基、イソボルニル基、トリシクロノニル基、n-デシル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基などが挙げられる。これらの中でも、メチル基が好ましい。

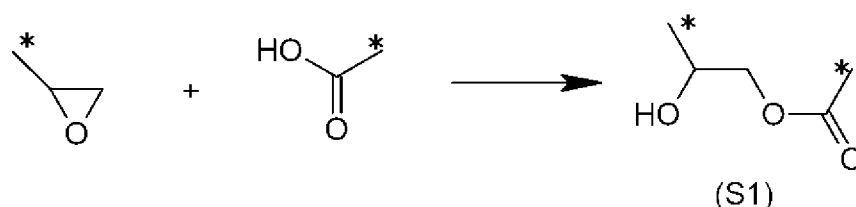
[0025] L¹における連結基としては、例えば、エステル結合(—COO—)、アミド結合(—CONH—)、エーテル結合(—O—)、炭素原子数1～6のアルキレン基、—R—O—基(Rは、炭素原子数1～6のアルキレン基を表す。)などが挙げられる。

[0026] 例えば、ビニル系ポリマー(A1)において、ボロン酸構造は、エポキシ基と求核性官能基とが反応して得られる構造を有する連結基を介して、ビニル系ポリマー(A1)の主鎖に結合している。

求核性官能基としては、例えば、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基及びチオール基からなる群より選択される一種若しくは二種以上が挙げられる。ヒドロキシ基は、フェノール性ヒドロキシ基であってもよいし、フェノール性ヒドロキシ基でなくてもよい。

エポキシ基とカルボキシ基とが反応すると、以下の様に反応して、以下の構造(S1)が形成される。

[化6]



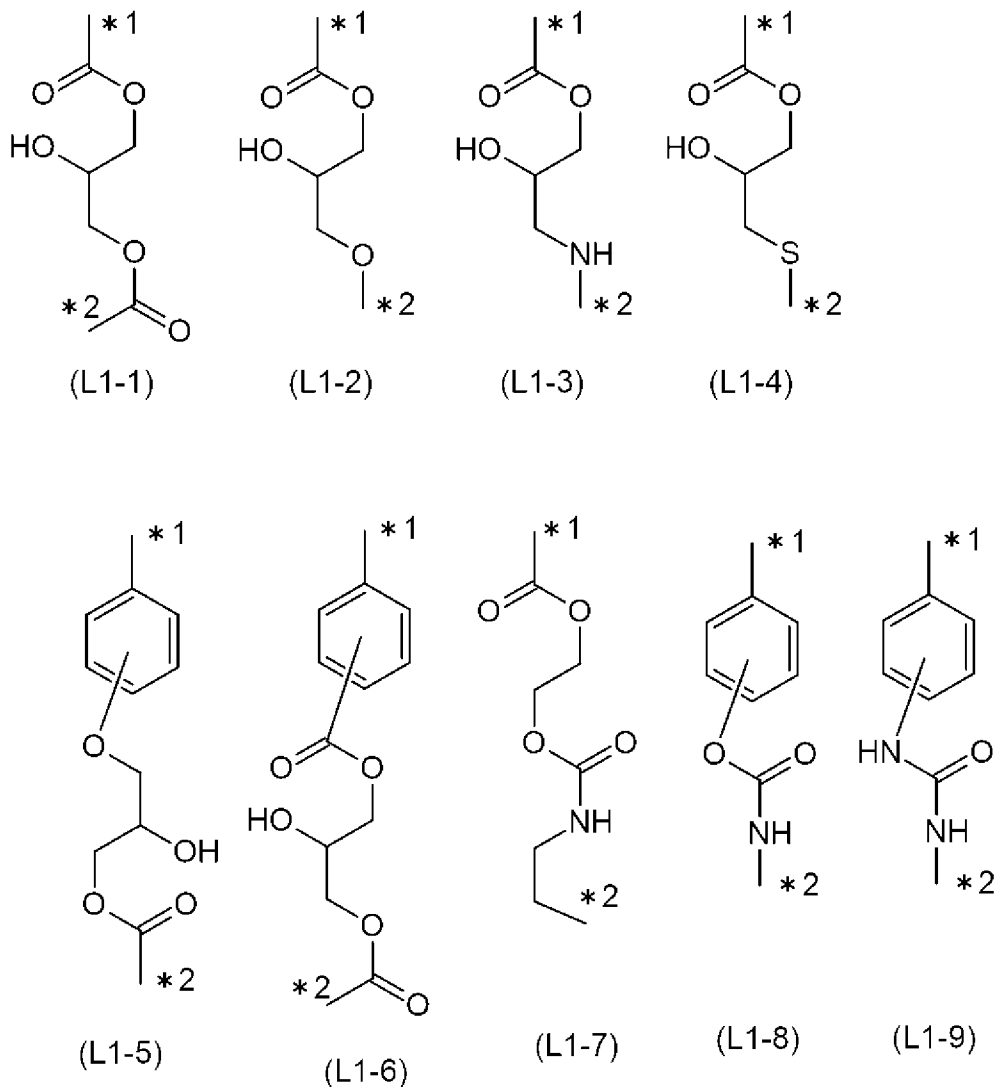
(式中、*は、結合手を表す。)

[0027] また、例えば、ビニル系ポリマー(A1)において、ボロン酸構造は、イソシアネート基と求核性官能基とが反応して得られる構造を有する連結基を介して、ビニル系ポリマー(A1)の主鎖に結合している。この場合、求核性官能基としては、例えば、ヒドロキシ基、アミノ基及びチオール基からな

る群より選択される一種若しくは二種以上が挙げられる。ヒドロキシ基は、フェノール性ヒドロキシ基であってもよいし、フェノール性ヒドロキシ基でなくてもよい。

[0028] L^1 としては、例えば、以下の連結基 ($L1-1$) ~ ($L1-9$) が挙げられる。

[化7]



(式中、*1は、式(A1-1)中の R^{11} に結合する炭素原子に結合する結合手を表す。*2は、式(A1-1)中の L^2 に結合する結合手を表す。)

[0029] 式(A1-1)中の L^2 における2価の有機基の炭素原子数としては、特に制限されないが、1~10が好ましい。

式(A1-1)中の L^2 における2価の有機基は、例えば、炭化水素基であ

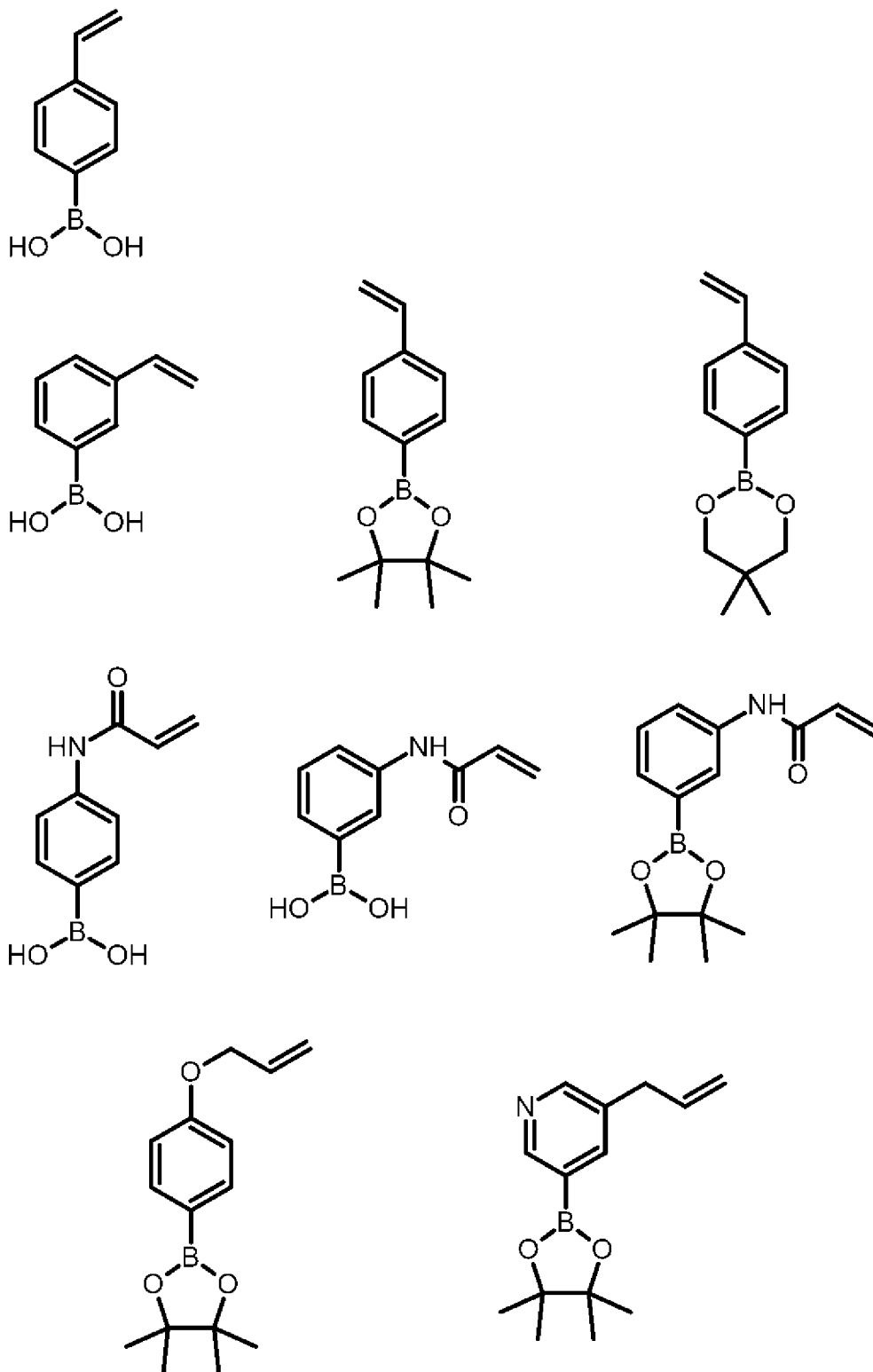
り、好ましくは、炭素原子数 1 ～ 10 の炭化水素基である。

式 (A 1 - 1) 中の L^2 における 2 価の有機基としては、本発明の効果を好適に得る観点から、式 (A 1 - 1) 中の B (ボロン) に結合したベンゼン環を有する 2 価の有機基が好ましく、フェニレン基がより好ましい。

[0030] 式 (A 1 - 1) で表される構造単位を含むビニル系ポリマー (A 1) の一例は、例えば、重合性不飽和結合とボロン酸構造とを有する化合物を単独重合又は共重合して得られる。

重合性不飽和結合とボロン酸構造とを有する化合物としては、例えば、下記式で表される化合物が挙げられる。

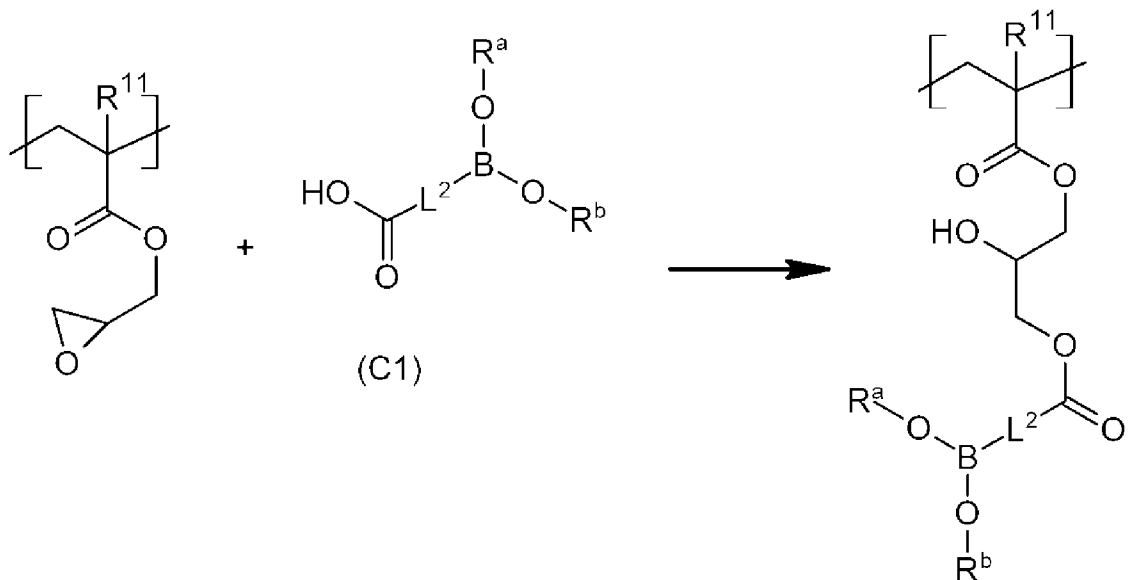
[化8]



[0031] 式(A1-1)で表される構造単位を含むビニル系ポリマー(A1)の一例は、例えば、下記のようにグリシジル(メタ)アクリレート系ポリマーに

、ボロン酸構造とカルボキシ基とを有する化合物（C 1）を反応させて得ることができる。グリシジル（メタ）アクリレート系ポリマーは、ホモポリマーであってもよいし、コポリマーであってもよい。コポリマーとしては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレートと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの共重合体及びグリシジル（メタ）アクリレートと2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートとの共重合体が挙げられる。

[0032] [化9]

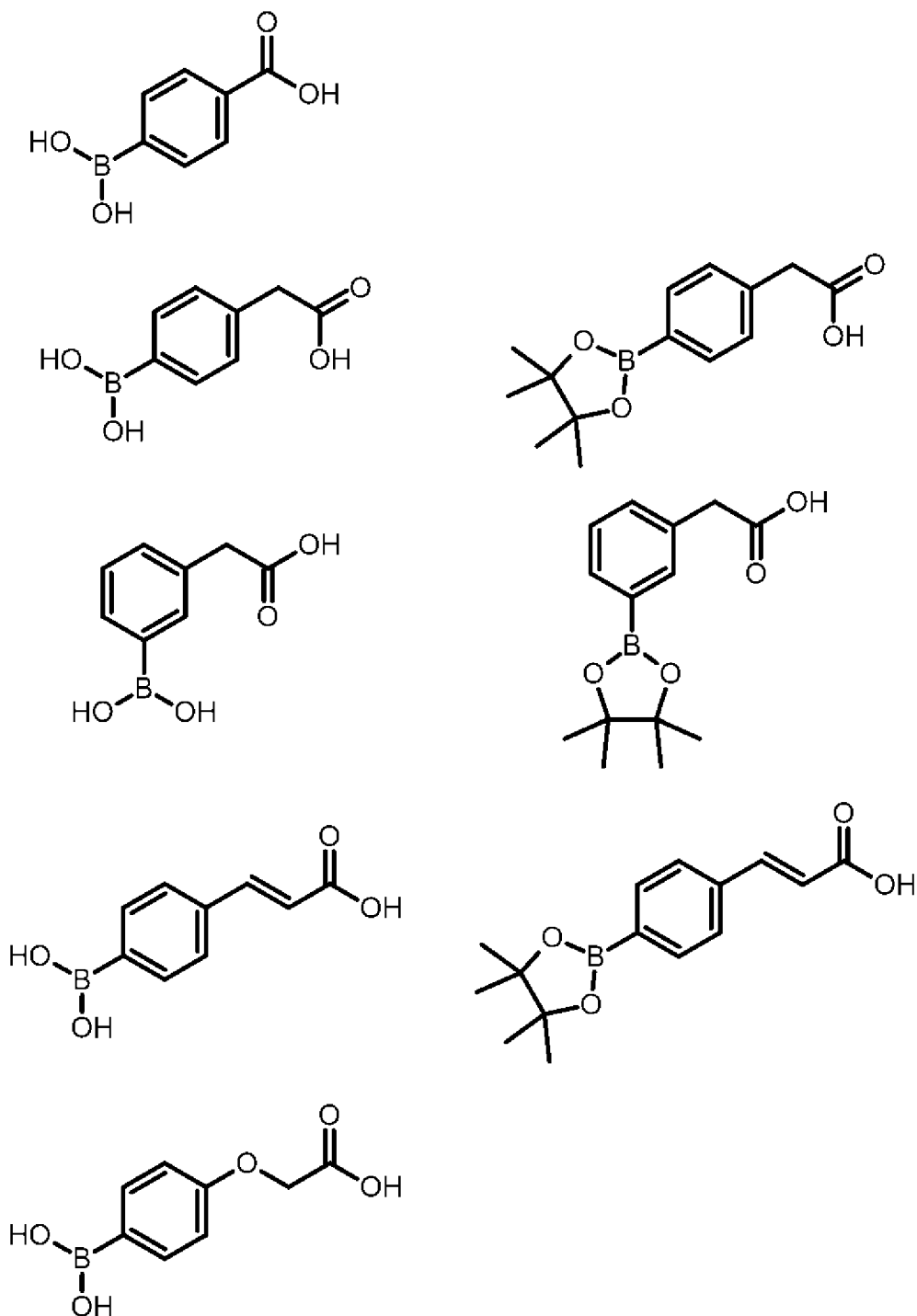


（式中、 R^{11} 、 L^2 、 R^a 、及び R^b は、それぞれ、式（A 1－1）中の R^{11} 、 L^2 、 R^a 、及び R^b と同義である。）

[0033] 反応は、例えば、テトラブチルホスホニウムブロマイドなどの触媒存在下で行うことができる。

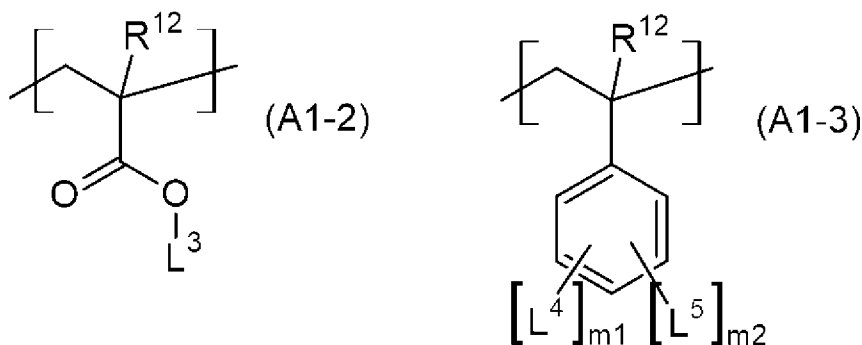
[0034] ボロン酸構造とカルボキシ基とを有する化合物（C 1）としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[化10]



[0035] ビニル系ポリマー（A1）は、式（A1-1）で表される構造単位以外の構造単位を有していてもよい。そのような構造単位としては、例えば、下記式（A1-2）で表される構造単位、下記式（A1-3）で表される構造単位などが挙げられる。

[化11]



(式(A1-2)中、 R^{12} は水素原子又は炭素原子数1～10のアルキル基を表し、 L^3 は炭素原子数1～10のアルキル基、及び炭素原子数6～40のアリール基から選ばれる1価の有機基を表し、前記アルキル基、及び前記アリール基が有する少なくとも1つの水素原子がヒドロキシ基で置換されていてもよい。

式(A1-3)中、 R^{12} は水素原子又は炭素原子数1～10のアルキル基を表し、 L^4 はヒドロキシ基又はアミノ基($-NH_2$)を表す。 L^5 はハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルキル基、又は炭素原子数1～6のアルコキシ基を表す。 m_1 は1～3の整数を表す。 m_2 は0～4の整数を表す。ただし、 m_1 と m_2 との合計は1～5である。 m_1 が2又は3の場合、複数の L^4 は同じであってもよいし、異なってもよい。 m_2 が2～4の場合、複数の L^5 は同じであってもよいし、異なってもよい。)

[0036] R^{12} が示す炭素原子数1～10のアルキル基、及び L^3 が示す炭素原子数1～10のアルキル基の具体例は、前述の通りである。

L^5 におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

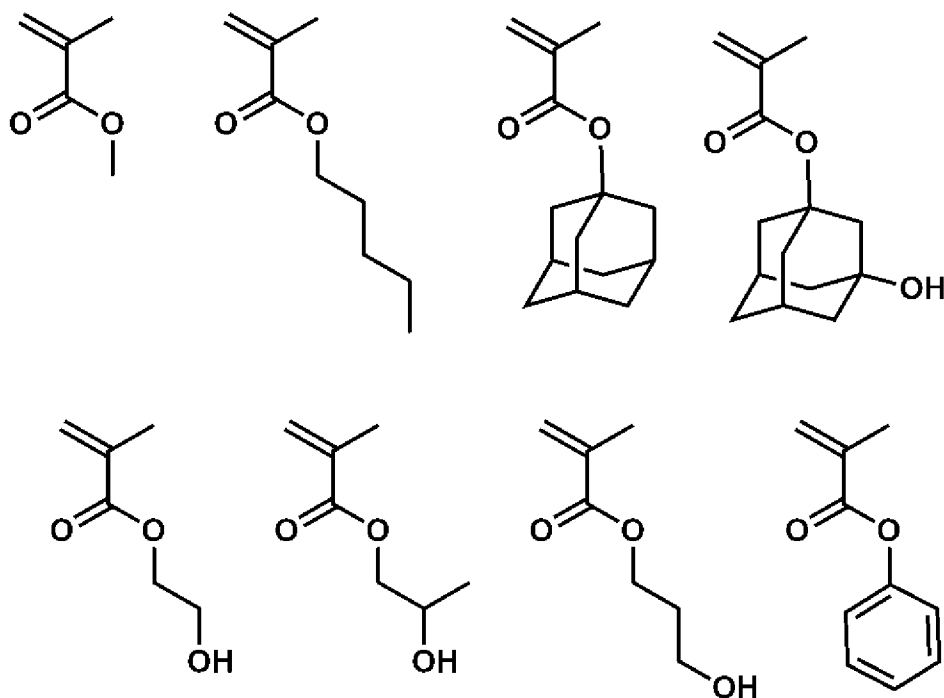
L^5 における炭素原子数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基などが挙げられる。

L^5 における炭素原子数1～6のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。

[0037] 炭素原子数6～40のアリール基としては、例えば、フェニル基、*o*-メチルフェニル基、*m*-メチルフェニル基、*p*-メチルフェニル基、*o*-クロロフェニル基、*m*-クロロフェニル基、*p*-クロロフェニル基、*o*-フルオロフェニル基、*p*-フルオロフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*p*-ニトロフェニル基、*p*-シアノフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、*o*-ビフェニリル基、*m*-ビフェニリル基、*p*-ビフェニリル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基及び9-フェナントリル基などが挙げられる。

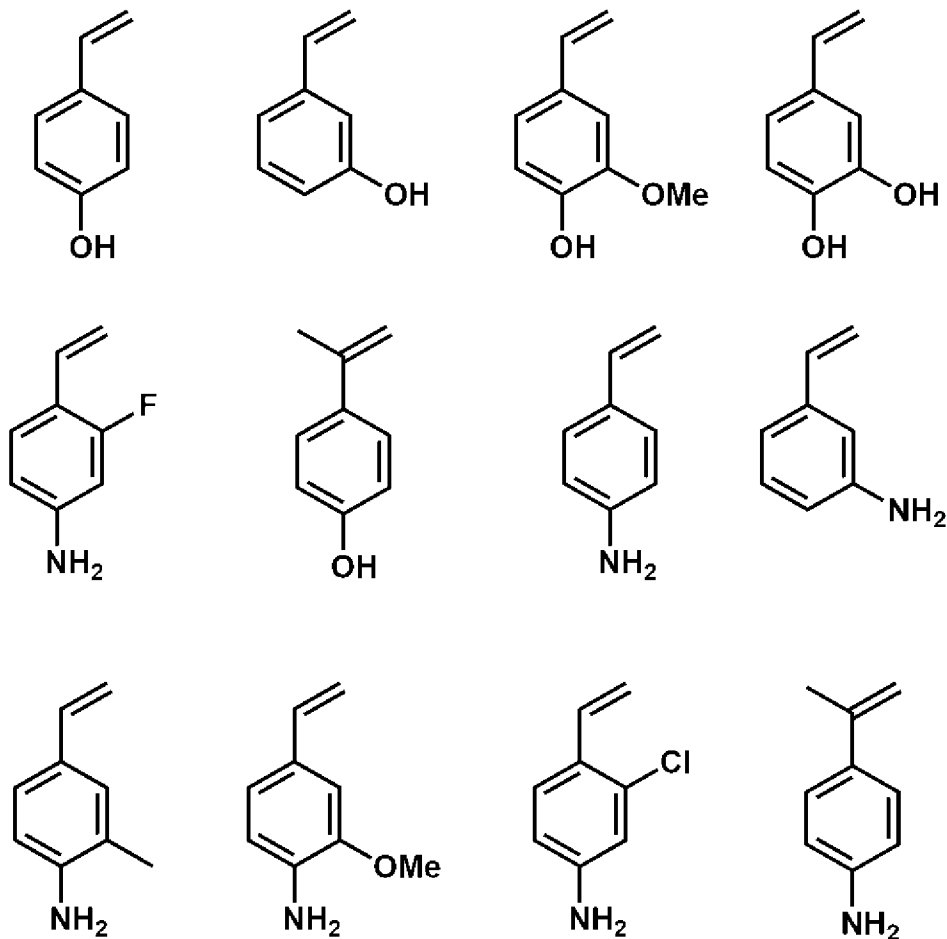
[0038] 式(A1-2)を誘導するために使用されるモノマーとしては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[化12]



[0039] 式(A1-3)を誘導するために使用されるモノマーとしては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[化13]



Me はメチル基を表す。

[0040] ビニル系ポリマー（A1）における式（A1-1）で表される構造単位の割合としては、特に制限されないが、ビニル系ポリマー（A1）の全構造単位に対し、式（A1-1）で表される構造単位のモル比率は、例えば、20モル％～100モル％であってもよいし、20モル％以上100モル％未満であってもよい。

ビニル系ポリマー（A1）における式（A1-2）で表される構造単位の割合としては、特に制限されないが、ビニル系ポリマー（A1）の全構造単位に対し、式（A1-2）で表される構造単位のモル比率は、例えば、0モル％～80モル％であってもよいし、0モル％超80モル％以下であってもよい。

[0041] ビニル系ポリマー（A1）は、式（A1-1）で表される構造単位及び式

(A 1 - 2) で表される構造単位以外のその他の構造単位を含んでいてもよい。その場合、その他の構造単位がビニル系ポリマー (A 1) の全構造単位に占めるモル比率は、例えば、0 モル% 超 20 モル% 以下である。

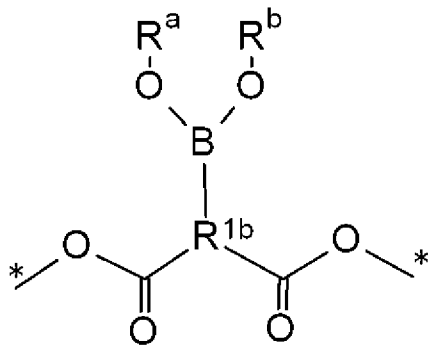
[0042] <<ポリエステル系ポリマー (A 2) >>

ポリマー (A) がポリエステル系ポリマー (A 2) である場合について説明する。

ポリエステル系ポリマー (A 2) は、例えば、前記式 (B 1 - 2) で表される構造を有する。

また、ポリエステル系ポリマー (A 2) は、例えば、下記式 (A 2 - 1) で表される構造を有する。

[化14]



(A2-1)

(式 (A 2 - 1) 中、 R^a 及び R^b は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、フェニル基、又はトリル基を表す。また、 R^a 及び R^b は一緒になって炭素原子数 3 ~ 6 の環構造を形成していてもよい。

R^{1b} は、3 価の有機基を表す。

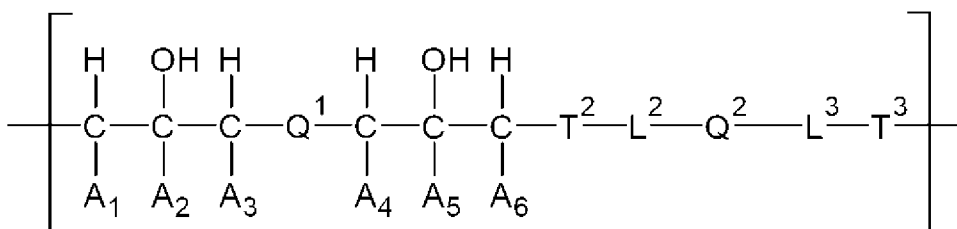
* は、結合手を表す。)

[0043] R^{1b} としては、本発明の効果を好適に得る観点から、ベンゼン環から 3 つの水素原子を除いた 3 価の基が好ましい。

[0044] ポリエステル系ポリマー (A 2) は、例えば、下記式 (P) で表される単位構造を有する。

[0045]

[化15]



(P)

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

Q^1 及び Q^2 は、それぞれ独立して、複素環構造又は炭素原子数 6 ～ 40 の芳香族環構造を含む 2 価の有機基を表す。

T^2 及び T^3 は、それぞれ独立して、単結合、エステル結合又はエーテル結合を表す。

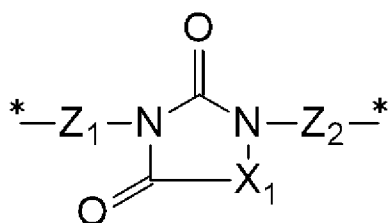
L^2 及び L^3 は、それぞれ独立して、単結合、置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 10 のアルキレン基又は置換されていてもよい炭素原子数 2 ～ 10 のアルケニレン基を表す。

ただし、 Q^1 及び Q^2 の少なくともいずれかは、ボロン酸構造を有する。)

[0046] 式 (P) で表される単位構造の具体例を追記する。

[0047] Q^1 としては、例えば、下記式 (P-1) で表される構造が挙げられる。

[化16]



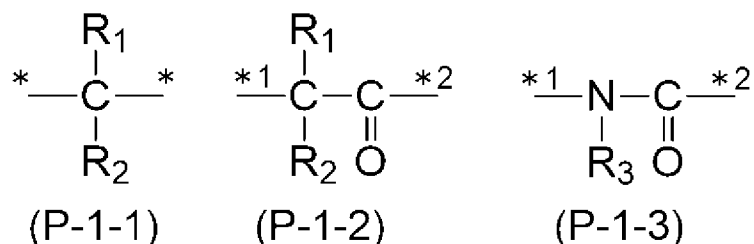
(P-1)

(式 (P-1) 中、 X_1 は、下記式 (P-1-1)、下記式 (P-1-2) 又は下記式 (P-1-3) を表す。

Z_1 及び Z_2 は、それぞれ独立して、単結合、又は下記式 (P-1-4) を表す。

＊は、結合手を表す。）

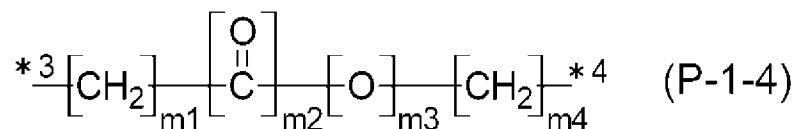
[化17]



(式 (P-1-1) 及び (P-1-2) 中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、酸素原子若しくは硫黄原子で中断されていてもよい炭素原子数 1～10 のアルキル基、酸素原子若しくは硫黄原子で中断されていてもよい炭素原子数 2～10 のアルケニル基、酸素原子若しくは硫黄原子で中断されていてもよい炭素原子数 2～10 のアルキニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、該フェニル基は、炭素原子数 1～6 のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数 1～6 のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基及び炭素原子数 1～6 のアルキルチオ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの 1 価の基で置換されていてもよい。 R_1 と R_2 は互いに結合して炭素原子数 3～6 の環を形成していてもよい。＊は結合手を表す。＊1 は炭素原子に結合する結合手を表す。＊2 は窒素原子に結合する結合手を表す。

式 (P-1-3) 中、 R_3 は、水素原子、酸素原子若しくは硫黄原子で中断されていてもよい炭素原子数 1～10 のアルキル基、酸素原子若しくは硫黄原子で中断されていてもよい炭素原子数 2～10 のアルケニル基、酸素原子若しくは硫黄原子で中断されていてもよい炭素原子数 2～10 のアルキニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、該フェニル基は、炭素原子数 1～6 のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数 1～6 のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基及び炭素原子数 1～6 のアルキルチオ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの 1 価の基で置換されていてもよい。＊1 は炭素原子に結合する結合手を表す。＊2 は窒素原子に結合する結合手を表す。)

[化18]



(式 (P-1-4) 中、 $m1$ は 0～4 の整数であり、 $m2$ は 0 又は 1 であり、 $m3$ は 0 又は 1 であり、 $m4$ は 0～2 の整数である。ただし、 $m3$ が 1 の場合、 $m1$ 及び $m2$ は同時に 0 にならない。 $*3$ は式 (P-1) 中の窒素原子に結合する結合手を表す。 $*4$ は結合手を表す。)

[0048] 本明細書において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

本明細書において、アルキル基としては、直鎖状に限らず分岐状でもよく環状でもよい。直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基などが挙げられる。環状のアルキル基（シクロアルキル基）としては、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

本明細書において、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、イソプロポキシ基などが挙げられる。

本明細書において、アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-ペンチルチオ基、イソプロピルチオ基などが挙げられる。

本明細書において、アルケニル基としては、例えば、エテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチルー1-エテニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチルー1-プロペニル基、2-メチルー2-プロペニル基などが挙げられる。

本明細書において、アルキニル基としては、上記「アルケニル基」に挙げられたアルケニル基の2重結合が3重結合に置き換えられている基が挙げられる。

本明細書において、アルケニルオキシ基としては、例えば、ビニルオキシ基、1-プロペニルオキシ基、2-*n*-プロペニルオキシ基（アリルオキシ基）、1-*n*-ブテニルオキシ基、プレニルオキシ基などが挙げられる。

本明細書において、アルキニルオキシ基としては、例えば、2-プロピニルオキシ基、1-メチル-2-プロピニルオキシ基、2-メチル-2-プロピニルオキシ基、2-ブチニルオキシ基、3-ブチニルオキシ基などが挙げられる。

本明細書において、アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基などが挙げられる。

本明細書において、アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシなどが挙げられる。

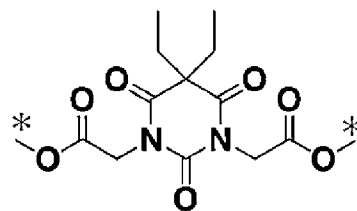
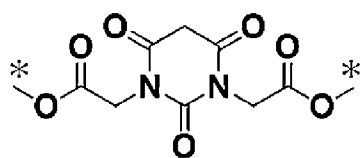
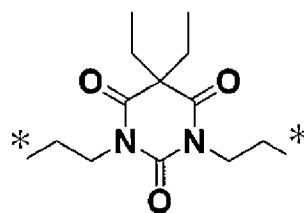
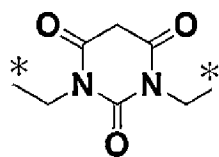
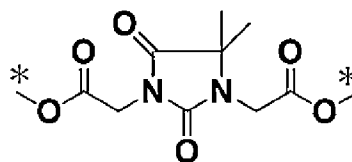
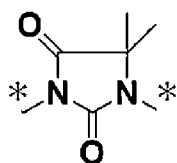
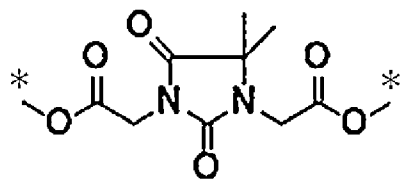
本明細書において、アリールカルボニル基としては、例えば、フェニルカルボニル基などが挙げられる。

本明細書において、アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。

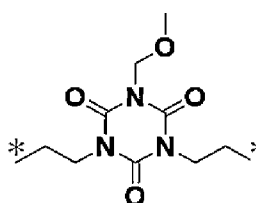
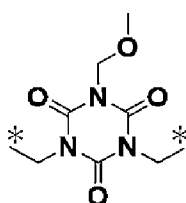
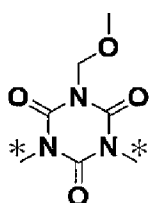
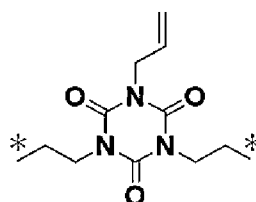
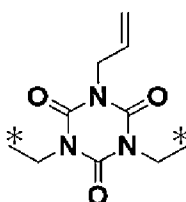
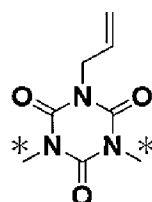
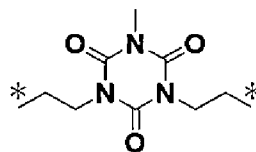
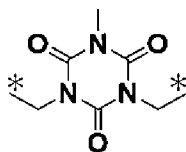
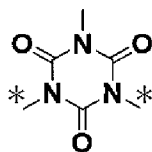
本明細書において、アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、1,3-プロピレン基、2,2-プロピレン基、1-メチルエチレン基、1,4-ブチレン基、1-エチルエチレン基、1-メチルプロピレン基、2-メチルプロピレン基、1,5-ペンチレン基、1-メチルブチレン基、2-メチルブチレン基、1,1-ジメチルプロピレン基、1,2-ジメチルプロピレン基、1-エチルプロピレン基、2-エチルプロピレン基、1,6-ヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,8-オクチレン基、2-エチルオクチレン基、1,9-ノニレン基及び1,10-デシレン基等が挙げられる。

[0049] 式(P-1)で表される構造としては、例えば、以下の構造が挙げられる。

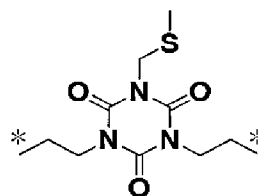
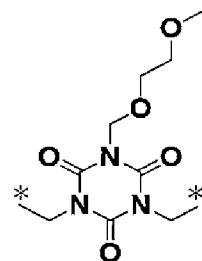
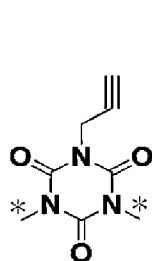
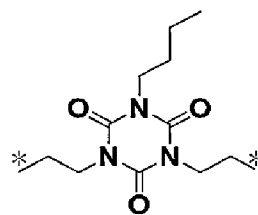
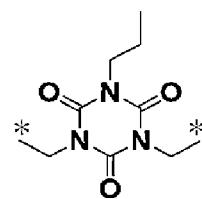
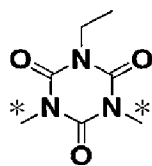
[化19]



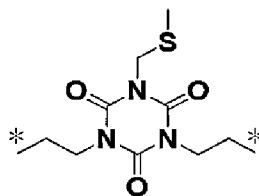
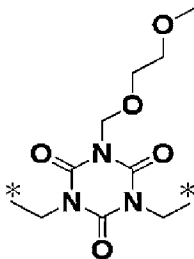
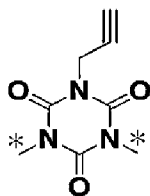
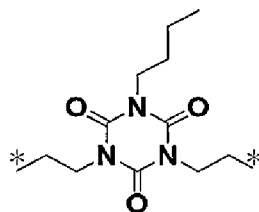
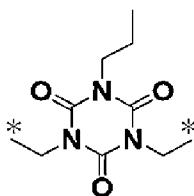
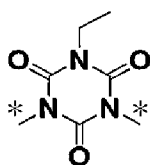
[化20]



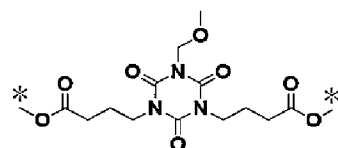
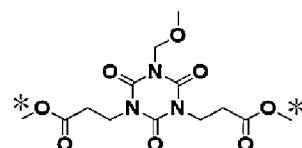
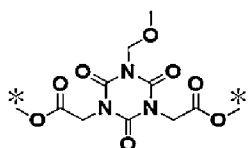
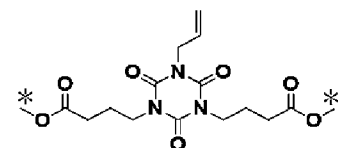
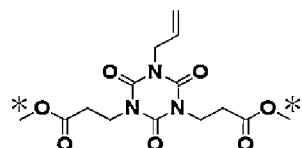
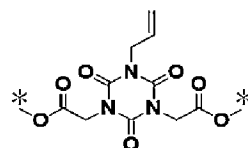
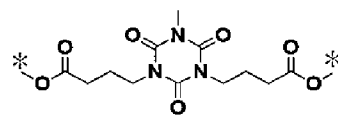
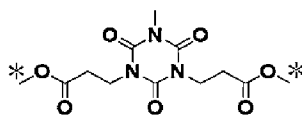
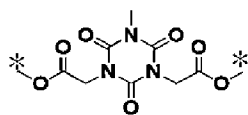
[化21]



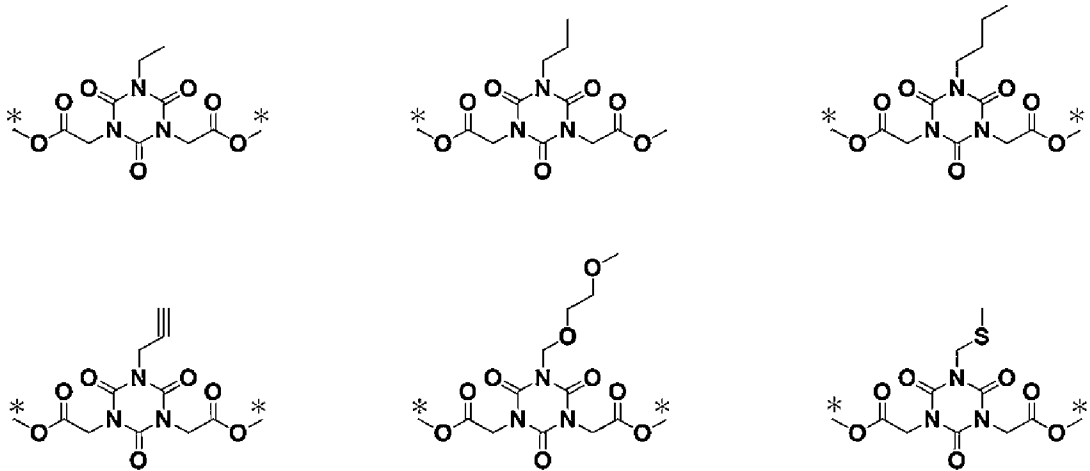
[化22]



[化23]



[化24]



(*は、結合手を表す。)

[0050] Q^1 及び Q^2 における炭素原子数 6 ～ 40 の芳香族環としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、アセナフテン、フルオレン、トリフェニレン、フェナレン、フェナントレン、インデン、インダン、インダセン、ピレン、クリセン、ペリレン、ナфтаセン、ペンタセン、コロネン、ヘプタセン、ベンゾ [a] アントラセン、ジベンゾフェナントレン、ジベンゾ [a, j] アントラセンから誘導される芳香族環が挙げられる。これらの中でもベンゼン、ナフタレン及びアントラセンから選ばれることが好ましい。

[0051] 式 (P) 中の $-T^2-L^2-Q^2-L^3-T^3-$ としては、例えば、前記式 (A 2-1) で表される構造が挙げられる。

[0052] ポリマー (A) の分子量は特に限定されない。

ポリマー (A) の重量平均分子量の下限は、例えば、500、1,000、2,000、又は 3,000 である。

ポリマー (A) の重量平均分子量の上限は、例えば、30,000、20,000、又は 10,000 である。

[0053] レジスト下層膜形成用組成物におけるポリマー (A) の含有量としては、特に制限されないが、本発明の効果を好適に得る観点から、膜構成成分に対して、40質量%～99質量%が好ましく、45質量%～95質量%がより

好ましく、50質量%～90質量%が特に好ましい。

なお、本発明において、膜構成成分とは、組成物に含まれる溶剤以外の成分を意味する。

[0054] <溶剤 (B)>

溶剤 (B) としては、特に制限されず、水であってもよいし、有機溶剤であってもよい。

有機溶剤としては、例えば、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、アルキレングリコールモノアルキルエーテルのモノカルボン酸エステルなどが挙げられる。

[0055] アルキレングリコールモノアルキルエーテルのアルキレン基としては、例えば、炭素原子数2～4のアルキレン基が挙げられる。

アルキレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基としては、例えば、炭素原子数1～4のアルキル基が挙げられる。

アルキレングリコールモノアルキルエーテルの炭素原子数としては、例えば、3～8が挙げられる。

アルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、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などが挙げられる。

[0056] アルキレングリコールモノアルキルエーテルのモノカルボン酸エステルのアルキレン基としては、例えば、炭素原子数2～4のアルキレン基が挙げられる。

アルキレングリコールモノアルキルエーテルのモノカルボン酸エステルのアルキル基としては、例えば、炭素原子数1～4のアルキル基が挙げられる。

アルキレングリコールモノアルキルエーテルのモノカルボン酸エステルのモノカルボン酸としては、炭素原子数2～4の飽和モノカルボン酸が挙げられる。

炭素原子数 2～4 の飽和モノカルボン酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸が挙げられる。

アルキレングリコールモノアルキルエーテルのモノカルボン酸エステルのは、炭素原子数としては、例えば、5～10 が挙げられる。

アルキレングリコールモノアルキルエーテルのモノカルボン酸エステルとしては、例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテートなどが挙げられる。

[0057] その他の有機溶剤としては、例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、4-メチル-2-ペンタノール、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、エトキシ酢酸エチル、酢酸2-ヒドロキシエチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、2-ヘプタノン、メトキシシクロペンタン、アニソール、 γ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。

[0058] これらの溶剤（B）の中で、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、アルキレングリコールモノアルキルエーテルのモノカルボン酸エステルが好ましい。

[0059] これらの溶剤（B）は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせることができる。

[0060] 溶剤（B）における有機溶剤の質量割合としては、特に制限されないが、50質量%～100質量%が好ましい。

[0061] レジスト下層膜形成用組成物における溶剤（B）の含有量としては、特に

制限されないが、50質量%～99.99質量%が好ましく、75質量%～99.95質量%がより好ましく、90質量%～99.9質量%が特に好ましい。

[0062] <架橋剤 (C)>

架橋剤 (C) としては、特に制限されない。

架橋剤 (C) は、ポリマー (A) とは異なる構造である。

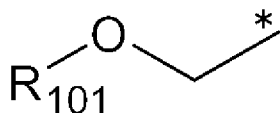
[0063] 架橋剤 (C) としては、アミノプラスト架橋剤、フェノプラスト架橋剤が好ましい。

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

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

[0064] 架橋剤 (C) としては、例えば、下記構造を2以上有する化合物が挙げられる。

[化25]

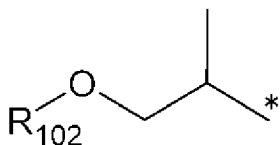


(構造中、 R_{101} は、水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、又は炭素原子数2～6のアルコキシアルキル基を表す。*は、結合手を表す。)

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

[0065] R_{101} としては、水素原子、メチル基、エチル基又は下記構造で表される基が好ましい。

[化26]

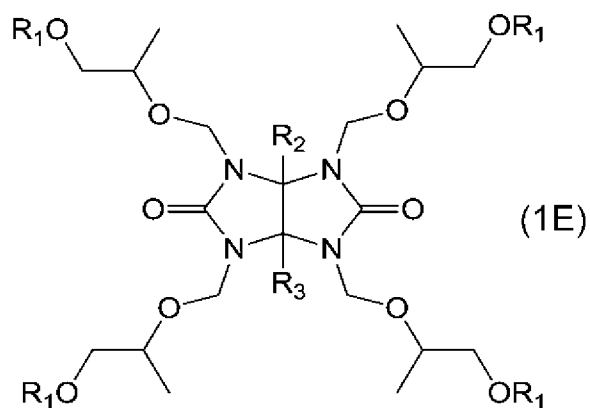


(構造中、 R_{102} は、水素原子、メチル基、又はエチル基を表す。*は、結合

手を表す。)

- [0066] 架橋剤 (C) としては、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物、フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物が好ましい。これらは、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。
- [0067] メラミン化合物としては、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの 1 乃至 6 個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の 1 乃至 6 個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。
- [0068] グアナミン化合物としては、例えば、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの 1 乃至 4 個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの 1 乃至 4 個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。
- [0069] グリコールウリル化合物としては、例えば、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の 1 乃至 4 個がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の 1 乃至 4 個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。
- [0070] また、グリコールウリル化合物としては、例えば、下記式 (1 E) で表されるグリコールウリル誘導体であってもよい。

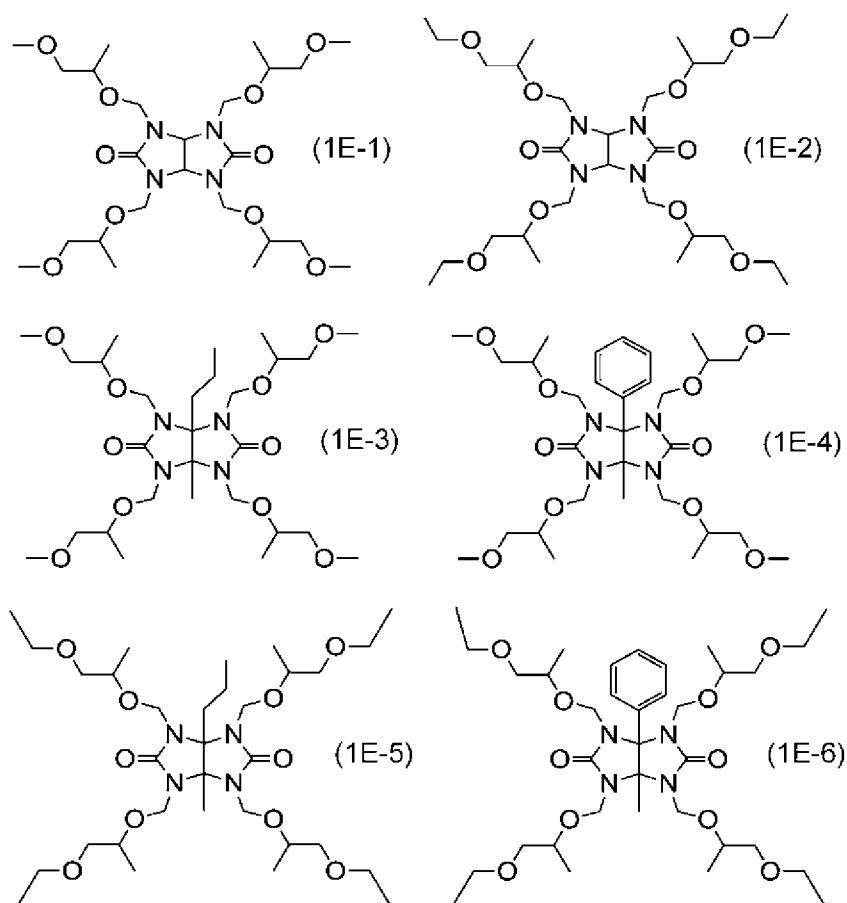
[化27]



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

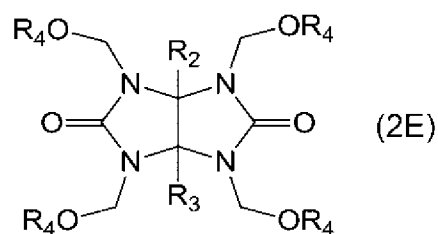
[0071] 前記式(1E)で表されるグリコールウリル誘導体として、例えば、下記式(1E-1)～式(1E-6)で表される化合物が挙げられる。

[化28]



[0072] 式(1E)で表されるグリコールウリル誘導体は、例えば、下記式(2E)で表されるグリコールウリル誘導体と、下記式(3d)で表される少なくとも1種の化合物とを反応させることで得られる。

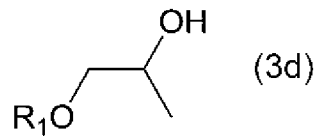
[0073] [化29]



(式(2E)中、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、又はフェニル基を表し、 R_4 はそれぞれ独立に炭素原子数1～4のアルキル基を表す。)

[0074]

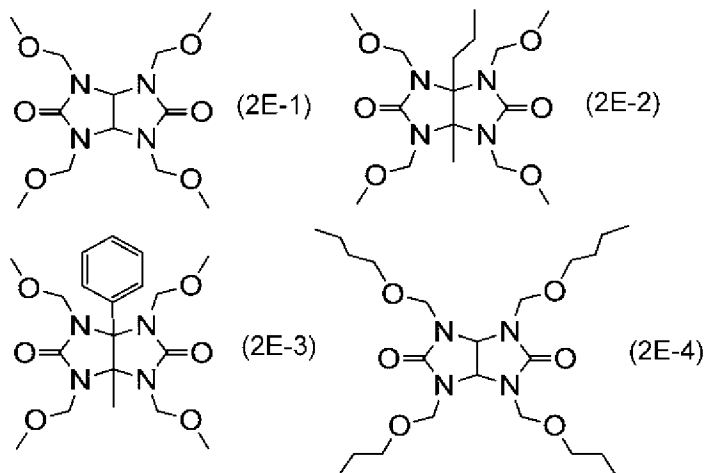
[化30]



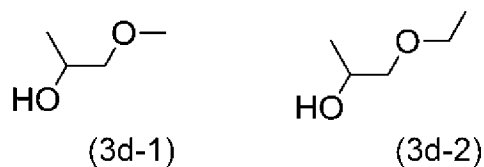
(式(3d)中、 R_1 はメチル基又はエチル基を表す。)

[0075] 前記式(2E)で表されるグリコールウリル誘導体として、例えば、下記式(2E-1)～式(2E-4)で表される化合物が挙げられる。さらに前記式(3d)で表される化合物として、例えば下記式(3d-1)及び式(3d-2)で表される化合物が挙げられる。

[化31]



[化32]

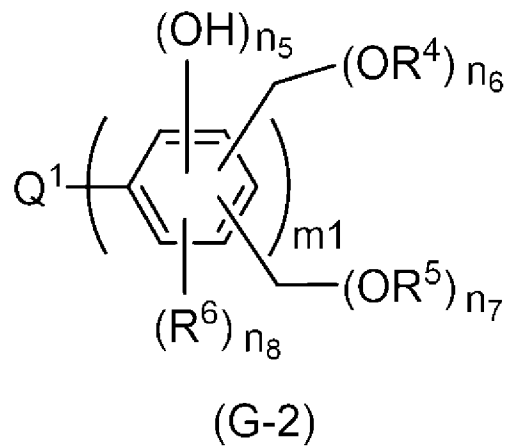
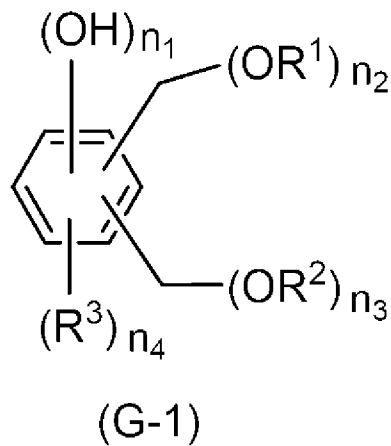


[0076] ウレア化合物としては、例えば、テトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1乃至4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。

[0077] フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物としては、例えば、下記式(G

－１）又は式（Ｇ－２）で表される化合物が挙げられる。

[化33]



（式（Ｇ－１）及び式（Ｇ－２）中、 Q^1 は単結合又は m_1 個の有機基を示す。

R^1 及び R^4 はそれぞれ炭素原子数２乃至１０のアルキル基、又は炭素原子数１乃至１０のアルコキシ基を有する炭素原子数２乃至１０のアルキル基を示す。

R^2 及び R^5 はそれぞれ水素原子又はメチル基を示す。

R^3 及び R^6 はそれぞれ炭素原子数１乃至１０のアルキル基、又は炭素原子数６乃至４０のアリール基を示す。

n_1 は $1 \leq n_1 \leq 3$ の整数、 n_2 は $2 \leq n_2 \leq 5$ の整数、 n_3 は $0 \leq n_3 \leq 3$ の整数、 n_4 は $0 \leq n_4 \leq 3$ の整数、 $3 \leq (n_1 + n_2 + n_3 + n_4) \leq 6$ の整数を示す。

n_5 は $1 \leq n_5 \leq 3$ の整数、 n_6 は $1 \leq n_6 \leq 4$ の整数、 n_7 は $0 \leq n_7 \leq 3$ の整数、 n_8 は $0 \leq n_8 \leq 3$ の整数、 $2 \leq (n_5 + n_6 + n_7 + n_8) \leq 5$ の整数を示す。

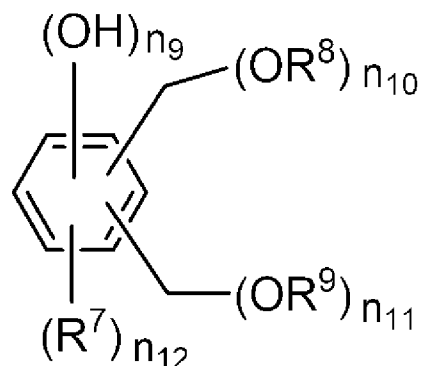
m_1 は２乃至１０の整数を示す。）

[0078] また、フェノール性ヒドロキシ基を有する化合物としては、例えば、下記式（Ｇ－３）又は式（Ｇ－４）で表される化合物が挙げられる。

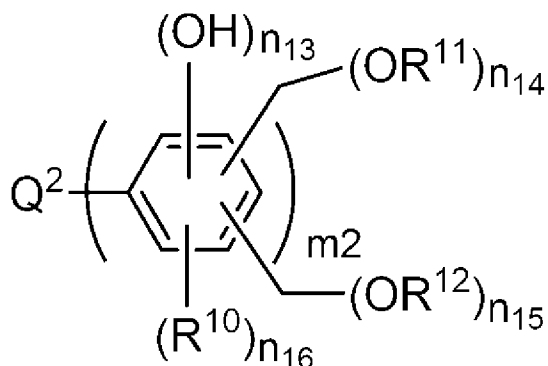
式（Ｇ－１）又は式（Ｇ－２）で示される化合物は、下記式（Ｇ－３）又

は式（G－4）で示される化合物と、ヒドロキシル基含有エーテル化合物又は炭素原子数2乃至10のアルコールとの反応によって得られるものであってよい。

[化34]



(G-3)



(G-4)

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

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

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

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

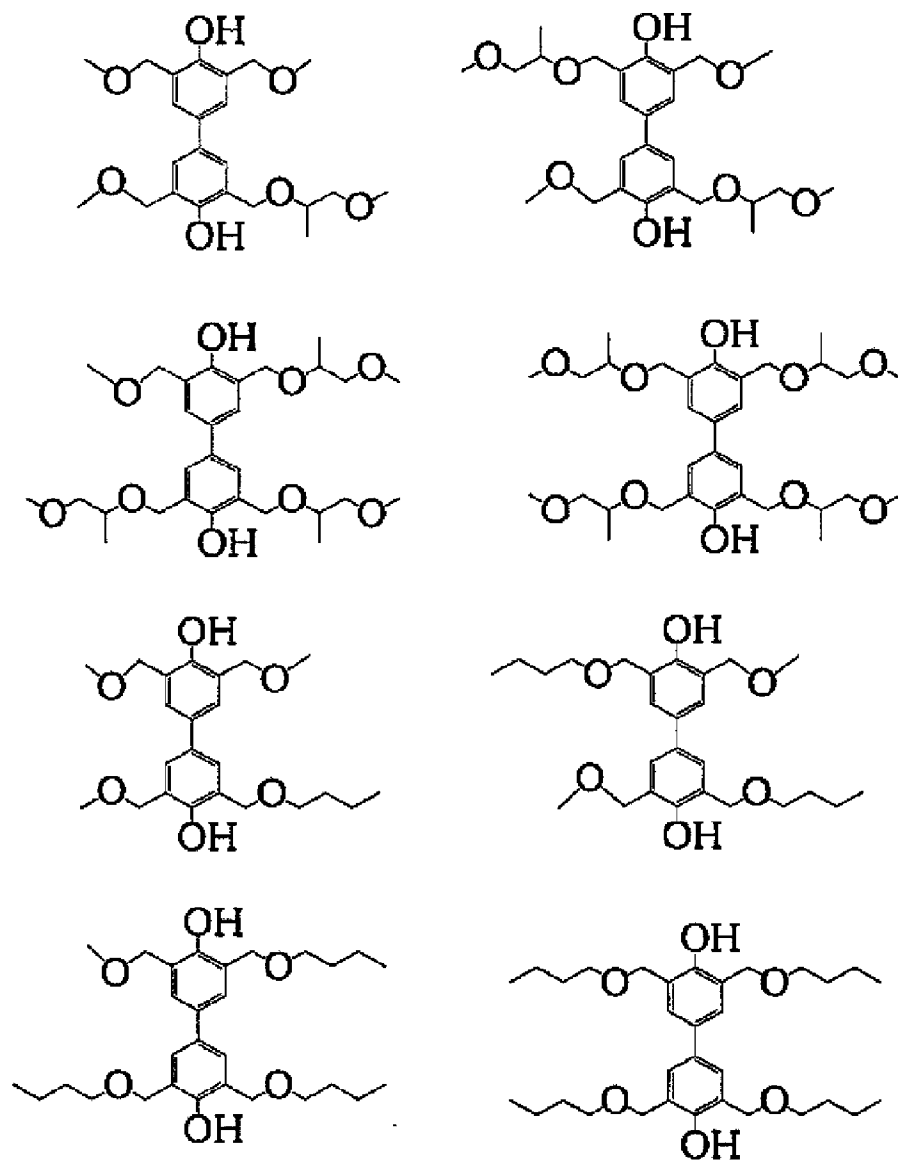
n_{13} は $1 \leq n_{13} \leq 3$ の整数、 n_{14} は $1 \leq n_{14} \leq 4$ の整数、 n_{15} は $0 \leq n_{15} \leq 3$ の整数、 n_{16} は $0 \leq n_{16} \leq 3$ の整数、 $2 \leq (n_{13} + n_{14} + n_{15} + n_{16}) \leq 5$ の整数を示す。

m_2 は2乃至10の整数を示す。）

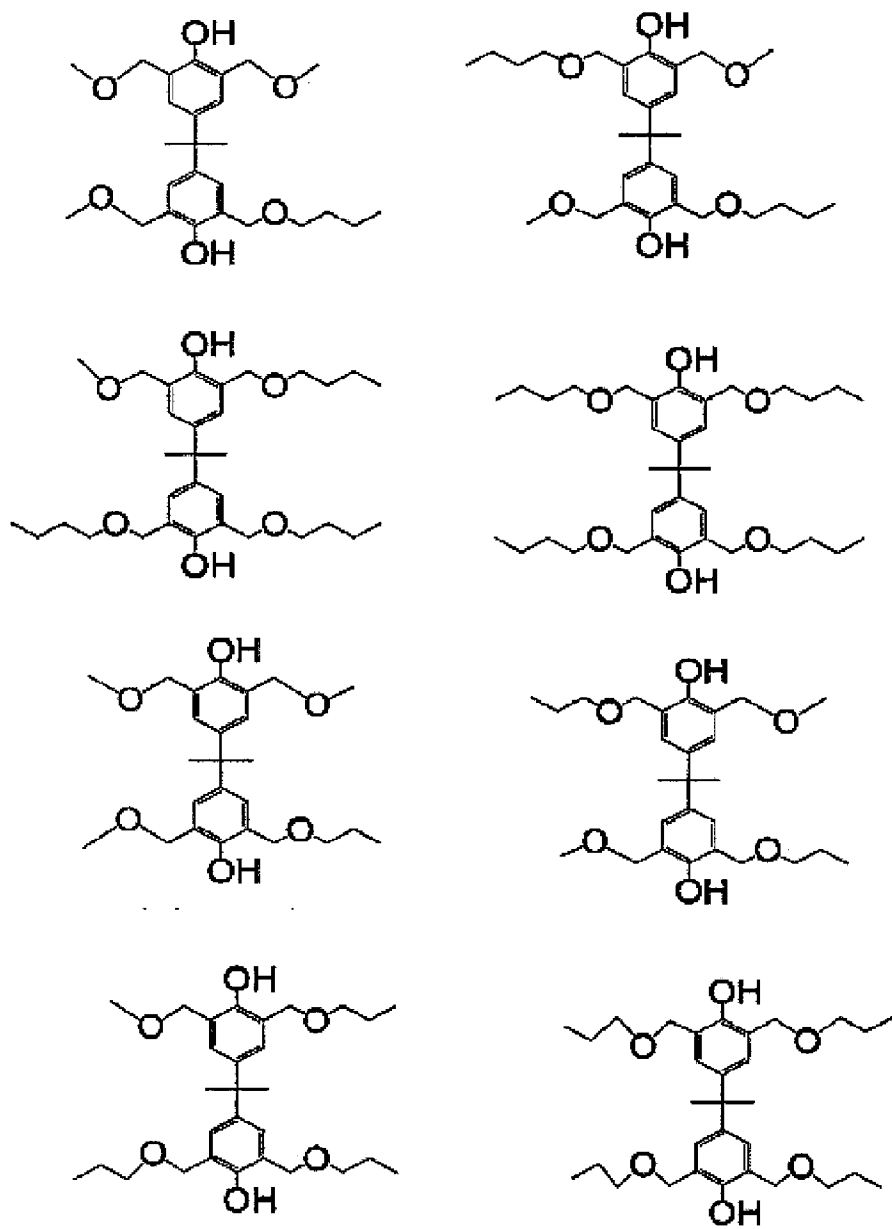
Q^2 における m_2 価の有機基としては、例えば、炭素原子数1～4の m_2 価の有機基が挙げられる。

[0079] 式（G－1）又は式（G－2）で表される化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

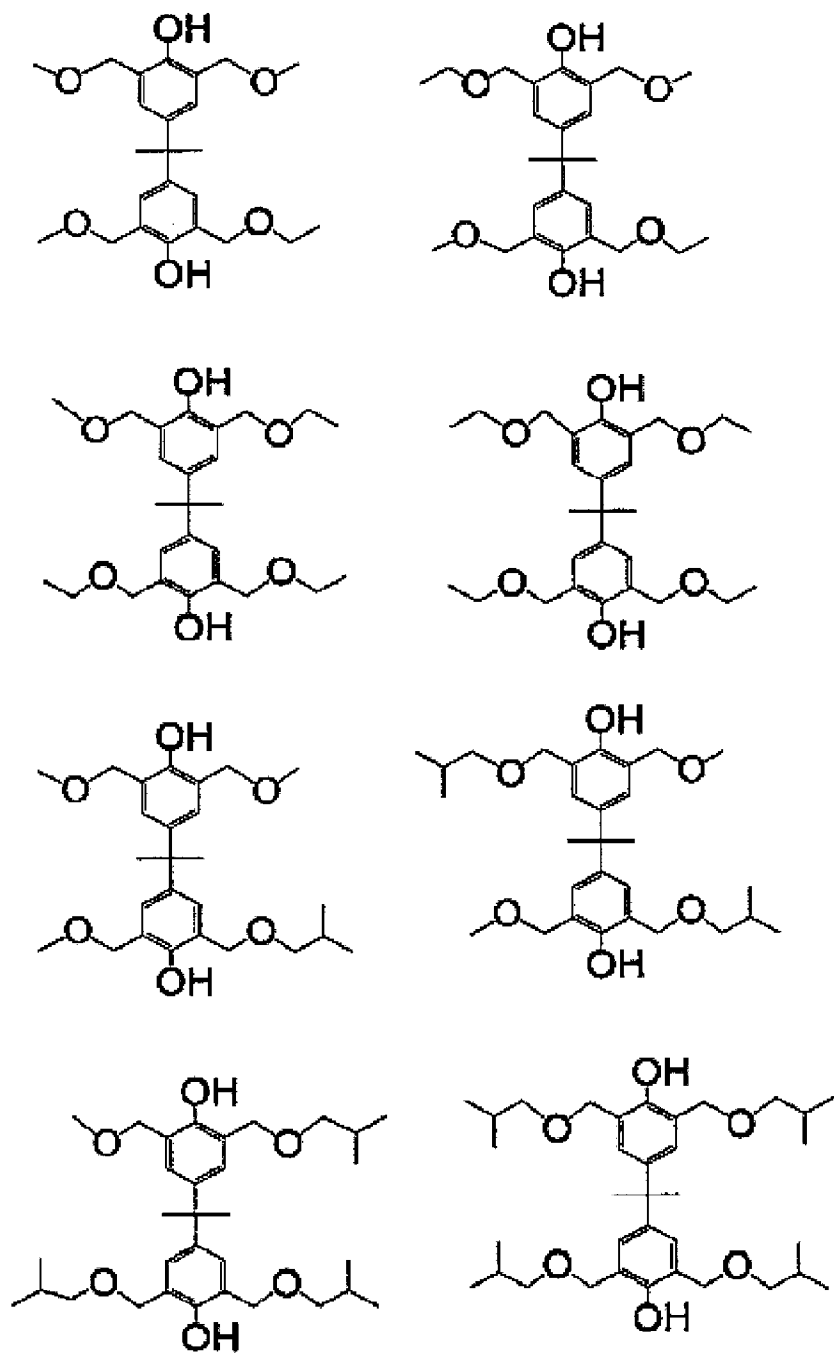
[化35]



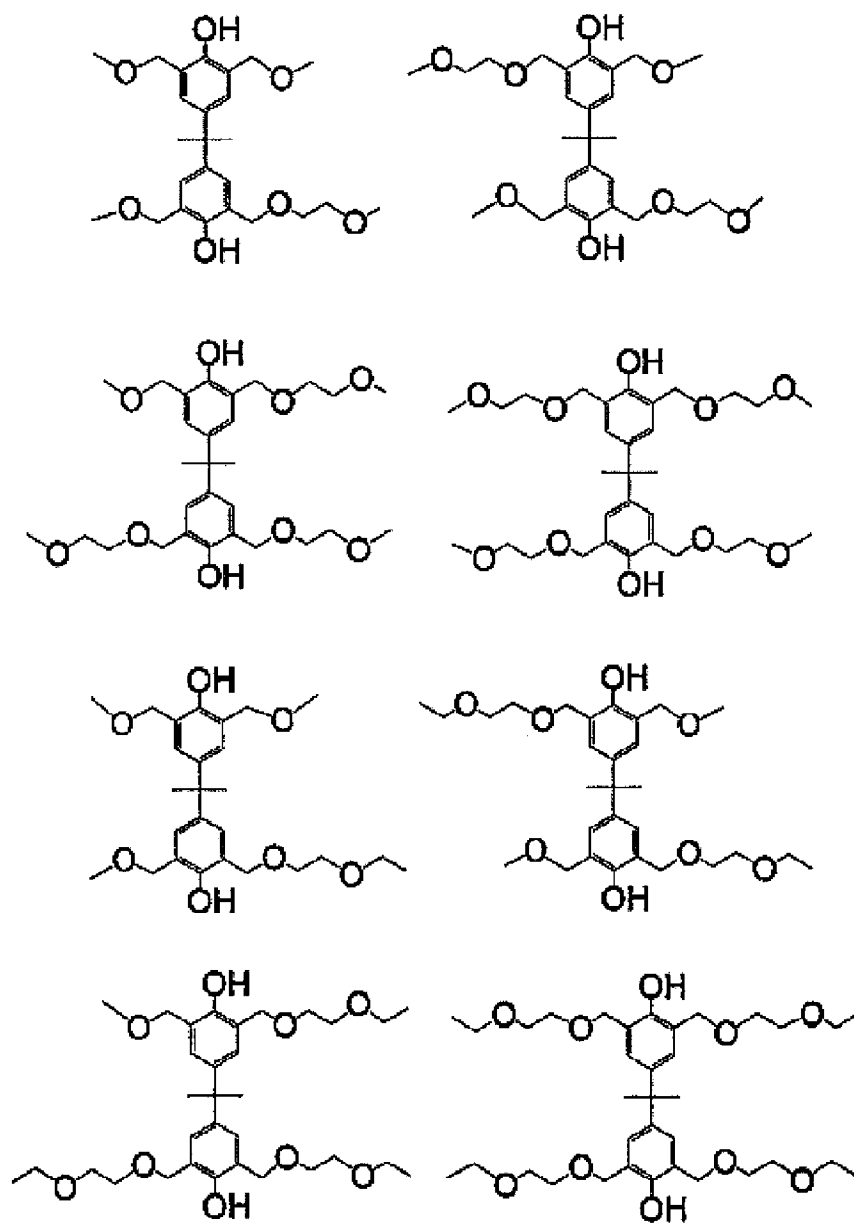
[化36]



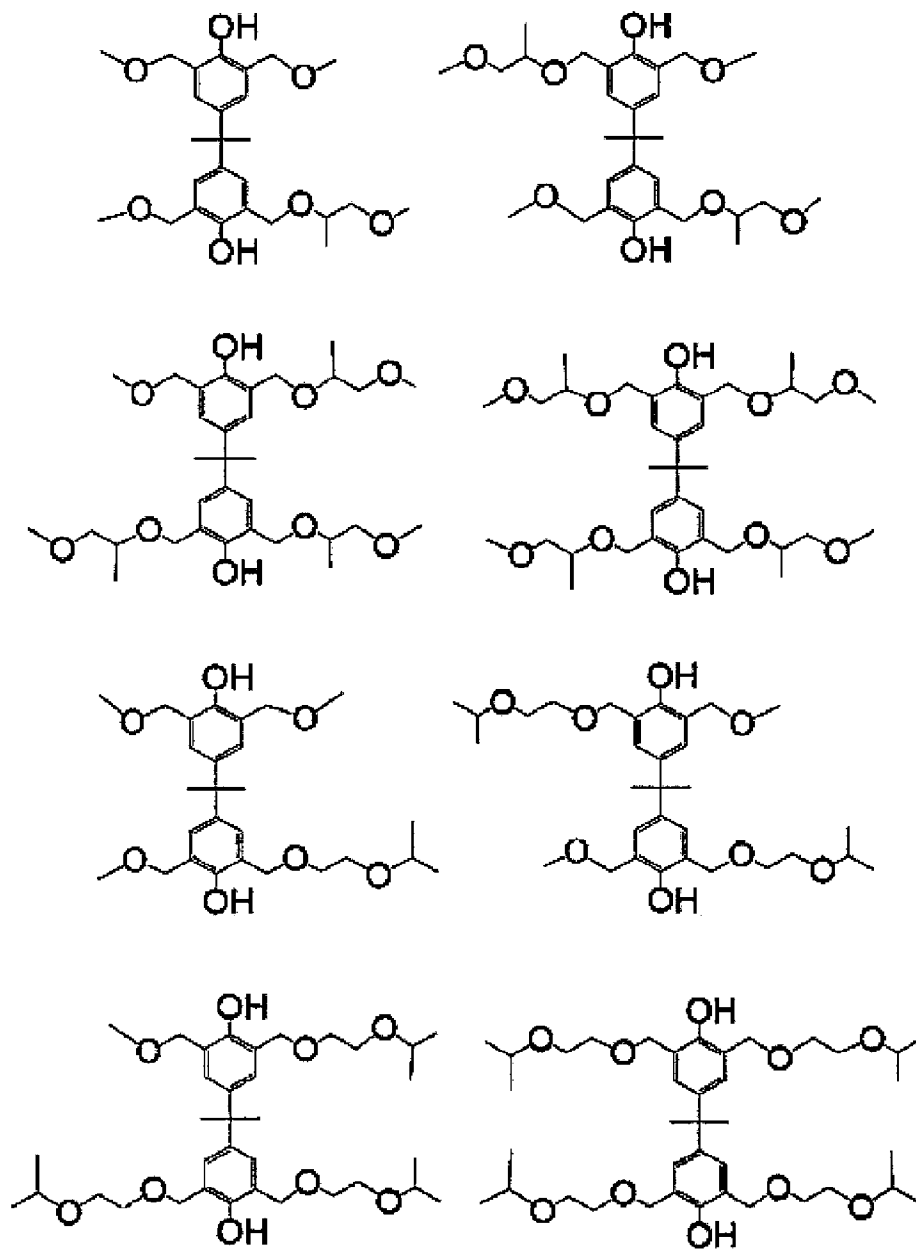
[化37]



[化38]

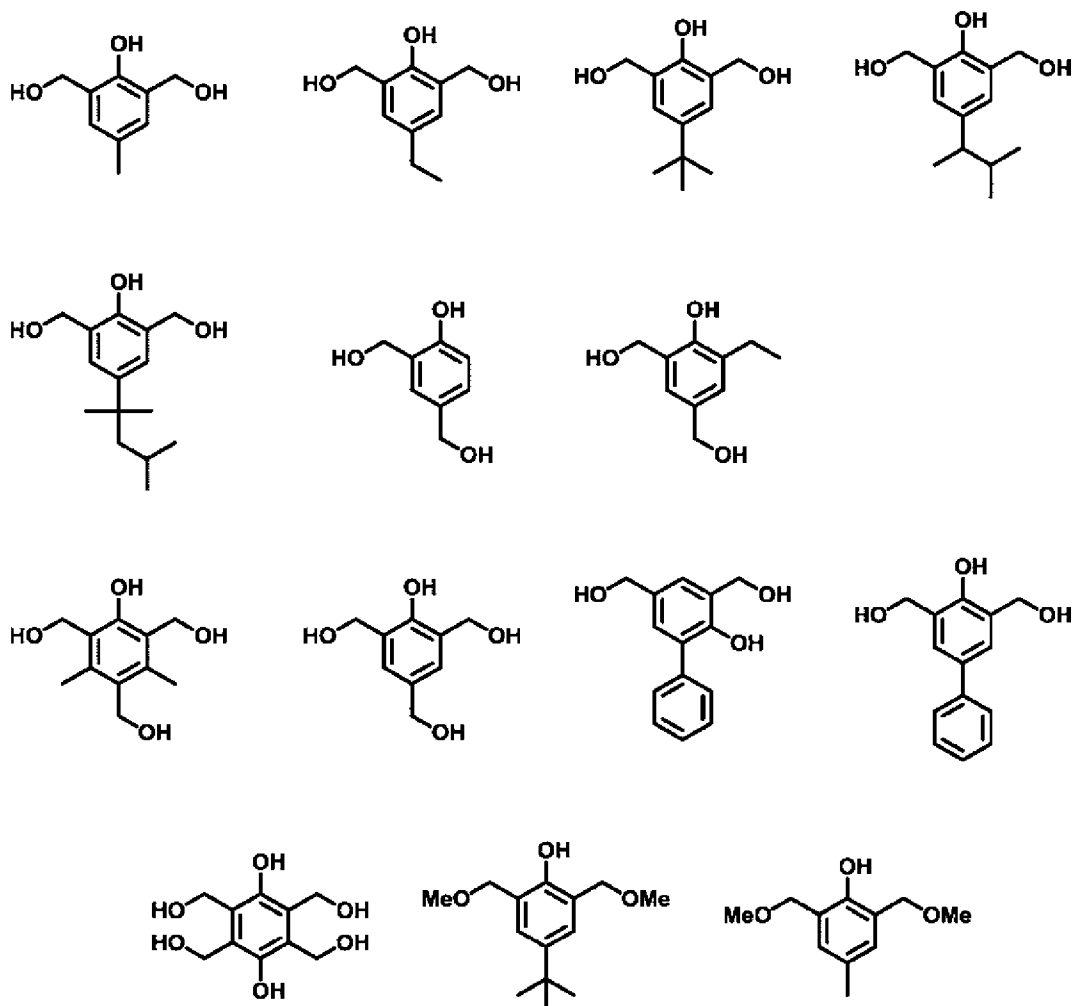


[化39]

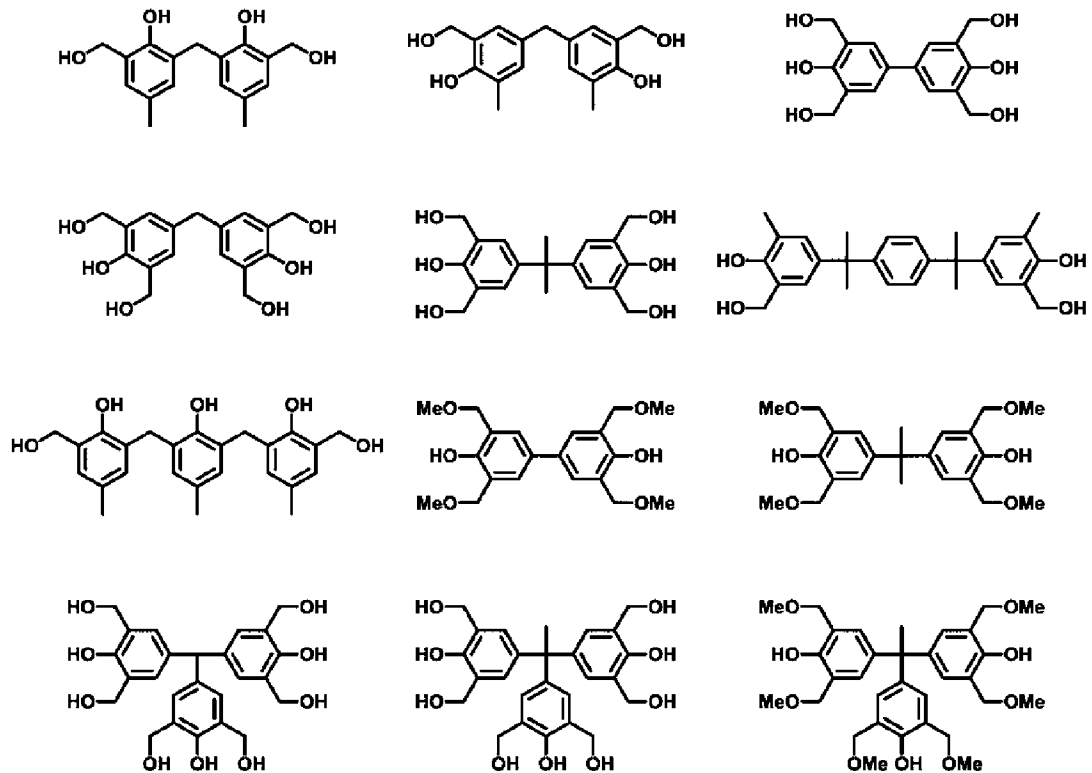


[0080] 式（G-3）又は式（G-4）で表される化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

[化40]



[化41]



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

[0081] これらの中でも、グリコールウリル化合物が好ましく、具体的にはテトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の 1 乃至 4 個がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の 1 乃至 4 個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物が好ましく、テトラメトキシメチルグリコールウリルがより好ましい。

[0082] 架橋剤（C）の分子量としては、特に制限されないが、500 以下が好ましい。

[0083] レジスト下層膜形成用組成物における架橋剤（C）の含有量としては、特に制限されないが、ポリマー（A）に対して、例えば 1 質量%～70 質量%

であり、好ましくは、5質量%～60質量%である。

[0084] <硬化触媒 (D)>

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

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

[0085] 光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホニイミド化合物、及びジスルホニルジアゾメタン化合物等が挙げられる。

[0086] オニウム塩化合物としては、例えば、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロノルマルオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムカンファースルホネート及びビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等のヨードニウム塩化合物、及びトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート及びトリフェニルスルホ

ニウムトリフルオロメタンスルホネート等のスルホニウム塩化合物等が挙げられる。

[0087] スルホンイミド化合物としては、例えばN－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N－（ノナフルオロノルマルブタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、N－（カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド及びN－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ナフタルイミド等が挙げられる。

[0088] ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p－トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2，4－ジメチルベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、及びメチルスルホニル－p－トルエンスルホニルジアゾメタン等が挙げられる。

[0089] 硬化触媒（D）は一種のみを使用することができ、または二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0090] 硬化触媒（D）が使用される場合、当該硬化触媒（D）の含有割合は、架橋剤（C）に対し、例えば0.1質量％～50質量％であり、好ましくは、1質量％～30質量％である。

[0091] <その他の成分>

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

[0092] 界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー

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

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

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

[0093] 本発明のレジスト下層膜形成用組成物が含む固形分、すなわち前記溶剤を除いた成分は例えば0.01質量%～10質量%である。

[0094] （レジスト下層膜）

本発明のレジスト下層は、前述したレジスト下層膜形成用組成物の硬化物である。

レジスト下層膜は、例えば、前述したレジスト下層膜形成用組成物を半導体基板上に塗布し、焼成することにより製造することができる。

[0095] レジスト下層膜形成用組成物が塗布される半導体基板としては、例えば、シリコンウエハ、ゲルマニウムウエハ、及びヒ化ガリウム、リン化インジウム

ム、窒化ガリウム、窒化インジウム、窒化アルミニウム等の化合物半導体ウエハが挙げられる。

[0096] 表面に無機膜が形成された半導体基板を用いる場合、当該無機膜は、例えば、ALD（原子層堆積）法、CVD（化学気相堆積）法、反応性スパッタ法、イオンプレーティング法、真空蒸着法、スピコーティング法（スピノングラス：SOG）により形成される。前記無機膜として、例えば、ポリシリコン膜、酸化ケイ素膜、窒化珪素膜、BPSG（Boro-Phospho Silicate Glass）膜、窒化チタン膜、窒化酸化チタン膜、タングステン膜、窒化ガリウム膜、及びヒ化ガリウム膜が挙げられる。

[0097] このような半導体基板上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により本発明のレジスト下層膜形成用組成物を塗布する。その後、ホットプレート等の加熱手段を用いてベークすることによりレジスト下層膜を形成する。ベーク条件としては、ベーク温度100℃～400℃、ベーク時間0.3分～60分間の中から適宜、選択される。好ましくは、ベーク温度120℃～350℃、ベーク時間0.5分～30分間、より好ましくは、ベーク温度150℃～300℃、ベーク時間0.8分～10分間である。

[0098] レジスト下層膜の膜厚としては、例えば0.001 μm （1nm）～10 μm 、0.002 μm （2nm）～1 μm 、0.005 μm （5nm）～0.5 μm （500nm）、0.001 μm （1nm）～0.05 μm （50nm）、0.002 μm （2nm）～0.05 μm （50nm）、0.003 μm （3nm）～0.05 μm （50nm）、0.004 μm （4nm）～0.05 μm （50nm）、0.005 μm （5nm）～0.05 μm （50nm）、0.003 μm （3nm）～0.03 μm （30nm）、0.003 μm （3nm）～0.02 μm （20nm）、0.005 μm （5nm）～0.02 μm （20nm）、0.005 μm （5nm）～0.02 μm （20nm）、0.003 μm （3nm）～0.01 μm （10nm）、0.005 μm （5nm）～0.01 μm （10nm）、0.003 μm （3nm）～0.006 μm （6nm）、又は0.005 μm （5nm）であ

る。

[0099] 本明細書におけるレジスト下層膜の膜厚の測定方法は、以下のとおりである。

- ・測定装置名：エリプソ式膜厚測定装置 R E - 3 1 0 0 （（株） S C R E E N）

- ・ S W E （単波長エリプソメータ）モード

- ・ 8 点の算術平均（例えば、ウエハ X 方向に 1 c m 間隔で 8 点測定）

[0100] （積層体）

本発明の積層体は、半導体基板と、本発明のレジスト下層膜とを備える。

半導体基板としては、例えば、前述の半導体基板が挙げられる。

レジスト下層膜は、例えば、半導体基板の上に配される。

[0101] （半導体素子の製造方法、パターン形成方法）

本発明の半導体素子の製造方法は、少なくとも以下の工程を含む。

- ・半導体基板の上に、本発明のレジスト下層膜形成用組成物を用いて、レジスト下層膜を形成する工程、及び

- ・レジスト下層膜の上に、レジスト膜を形成する工程

[0102] 本発明のパターン形成方法は、少なくとも以下の工程を含む。

- ・半導体基板の上に、本発明のレジスト下層膜形成用組成物を用いて、レジスト下層膜を形成する工程、

- ・レジスト下層膜の上に、レジスト膜を形成する工程

- ・レジスト膜に光又は電子線を照射し、次いで、レジスト膜を現像し、レジストパターンを得る工程、及び

- ・レジストパターンをマスクに用い、レジスト下層膜をエッチングする工程

[0103] 通常、レジスト下層膜の上にレジスト層が形成される。

レジスト層の膜厚としては、200nm以下が好ましく、150nm以下がより好ましく、100nm以下が更により好ましく、80nm以下が特に好ましい。また、レジスト層の膜厚としては、10nm以上が好ましく、2

0 nm以上がより好ましく、30 nm以上が特に好ましい。

[0104] レジスト下層膜の上に公知の方法（例えば、レジスト組成物の塗布、及び焼成）で形成されるレジストとしては照射に使用される光又は電子線（EB）に応答するものであれば特に限定はない。ネガ型フォトリソレジスト及びポジ型フォトリソレジストのいずれも使用できる。

なお、本明細書においてはEBに応答するレジストもフォトリソレジストと称する。

フォトリソレジストとしては、ノボラック樹脂と1,2-ナフトキノンジアシドスルホン酸エステルとからなるポジ型フォトリソレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと光酸発生剤からなる化学増幅型フォトリソレジスト、酸により分解してフォトリソレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤とからなる化学増幅型フォトリソレジスト、及び酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してフォトリソレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物と光酸発生剤からなる化学増幅型フォトリソレジスト、メタル元素を含有するレジストなどがある。例えば、JSR（株）製商品名V146G、シプレー社製商品名APEX-E、住友化学（株）製商品名PAR710、及び信越化学工業（株）製商品名AR2772、SEPR430等が挙げられる。また、例えば、Proc. SPIE, Vol. 3999, 330-334 (2000)、Proc. SPIE, Vol. 3999, 357-364 (2000)、やProc. SPIE, Vol. 3999, 365-374 (2000)に記載されているような、含フッ素原子ポリマー系フォトリソレジストを挙げることもできる。

[0105] また、WO2019/188595、WO2019/187881、WO2019/187803、WO2019/167737、WO2019/167725、WO2019/187445、WO2019/167419、WO2019/123842、WO2019/054282、WO2019/058945、WO2019/058890、WO2019/03929

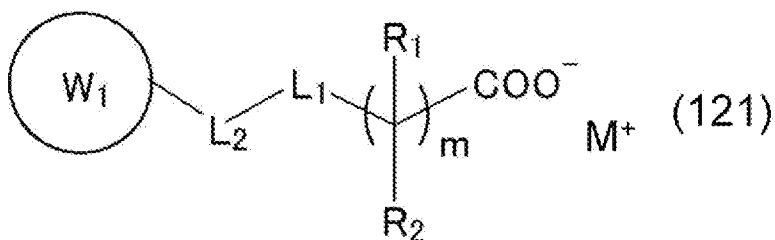
0、WO2019/044259、WO2019/044231、WO2019/026549、WO2018/193954、WO2019/172054、WO2019/021975、WO2018/230334、WO2018/194123、特開2018-180525、WO2018/190088、特開2018-070596、特開2018-028090、特開2016-153409、特開2016-130240、特開2016-108325、特開2016-047920、特開2016-035570、特開2016-035567、特開2016-035565、特開2019-101417、特開2019-117373、特開2019-052294、特開2019-008280、特開2019-008279、特開2019-003176、特開2019-003175、特開2018-197853、特開2019-191298、特開2019-061217、特開2018-045152、特開2018-022039、特開2016-090441、特開2015-10878、特開2012-168279、特開2012-022261、特開2012-022258、特開2011-043749、特開2010-181857、特開2010-128369、WO2018/031896、特開2019-113855、WO2017/156388、WO2017/066319、特開2018-41099、WO2016/065120、WO2015/026482、特開2016-29498、特開2011-253185等に記載のレジスト組成物、感放射性樹脂組成物、有機金属溶液に基づいた高解像度パターニング組成物等のいわゆるレジスト組成物、金属含有レジスト組成物が使用できるが、これらに制限されない。

[0106] レジスト組成物としては、例えば、以下の組成物が挙げられる。

[0107] 酸の作用により脱離する保護基で極性基が保護された酸分解性基を有する繰り返し単位を有する樹脂A、及び、下記一般式（121）で表される化合物を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0108]

[化42]



一般式（121）中、 m は、1～6の整数を表す。

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

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

L_2 は、置換基を有していてもよいアルキレン基又は単結合を表す。

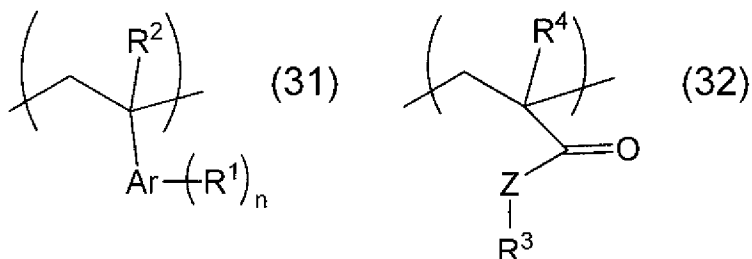
W_1 は、置換基を有していてもよい環状有機基を表す。

M^+ は、カチオンを表す。

[0109] 金属－酸素共有結合を有する化合物と、溶媒とを含有し、上記化合物を構成する金属元素が、周期表第3族～第15族の第3周期～第7周期に属する、極端紫外線又は電子線リソグラフィー用金属含有膜形成組成物。

[0110] 下記式（31）で表される第1構造単位及び下記式（32）で表され酸解離性基を含む第2構造単位を有する重合体と、酸発生剤とを含有する、感放射線性樹脂組成物。

[0111] [化43]

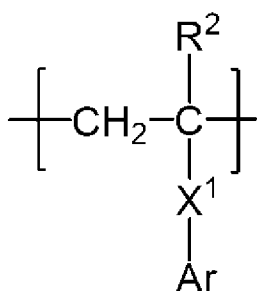


（式（31）中、 Ar は、炭素原子数6～20のアレーンから $(n+1)$ 個の水素原子を除いた基である。 R^1 は、ヒドロキシ基、スルファニル基又は炭素原子数1～20の1価の有機基である。 n は、0～11の整数である。 n

が2以上の場合、複数の R^1 は同一又は異なる。 R^2 は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。式(32)中、 R^3 は、上記酸解離性基を含む炭素原子数1～20の1価の基である。 Z は、単結合、酸素原子又は硫黄原子である。 R^4 は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。)

[0112] 環状炭酸エステル構造を有する構造単位、下記式で表される構造単位及び酸不安定基を有する構造単位を含む樹脂(A1)と、酸発生剤とを含有するレジスト組成物。

[0113] [化44]



[式中、

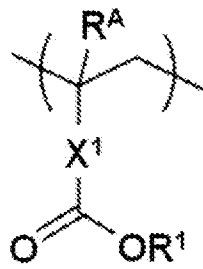
R^2 は、ハロゲン原子を有してもよい炭素原子数1～6のアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を表し、 X^1 は、単結合、 $-\text{CO}-\text{O}-*$ 又は $-\text{CO}-\text{NR}^4-*$ を表し、 $*$ は $-\text{Ar}$ との結合手を表し、 R^4 は、水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、 Ar は、ヒドロキシ基及びカルボキシ基からなる群から選ばれる1以上の基を有してもよい炭素原子数6～20の芳香族炭化水素基を表す。]

[0114] レジスト膜としては、例えば、以下が挙げられる。

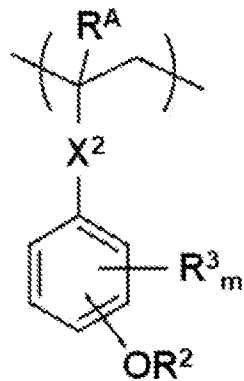
[0115] 下記式(a1)で表される繰り返し単位及び／又は下記式(a2)で表される繰り返し単位と、露光によりポリマー主鎖に結合した酸を発生する繰り返し単位とを含むベース樹脂を含むレジスト膜。

[0116]

[化45]



(a1)



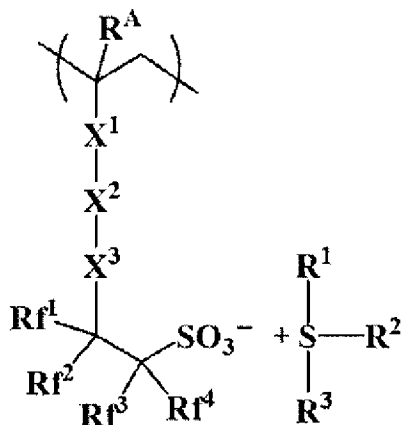
(a2)

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

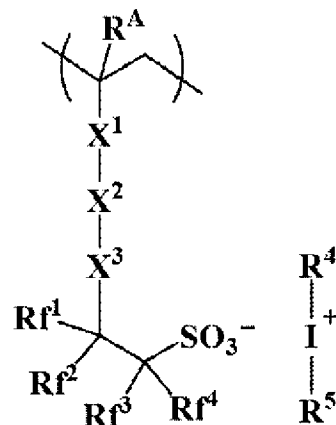
[0117] レジスト材料としては、例えば、以下が挙げられる。

[0118] 下記式 (b 1) 又は式 (b 2) で表される繰り返し単位を有するポリマーを含むレジスト材料。

[0119] [化46]



(b1)



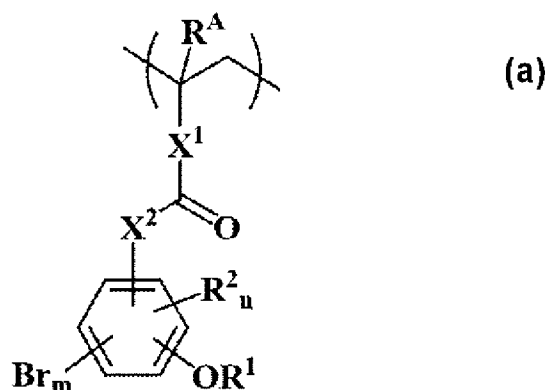
(b2)

(式 (b 1) 及び式 (b 2) 中、 R^A は、水素原子又はメチル基である。 X^1 は、単結合又はエステル基である。 X^2 は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素原子数 1 ～ 12 のアルキレン基又は炭素原子数 6 ～ 10 のアリーレン基であり、該アルキレン基を構成するメチレン基の一部が、エーテル基、エステル基又はラクトン環含有基で置換されていてもよく、また、 X^2 に含まれる少なくとも 1 つの水素原子が臭素原子で置換されている。 X^3 は、単結合、エーテル基、エステル基、又は炭素原子数 1 ～ 12 の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキレン基であり、該アルキレン基を構成するメチレン基の一部が、エーテル基又はエステル基で置換されていてもよい。 $R^{f1} \sim R^{f4}$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であるが、少なくとも 1 つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基である。また、 R^{f1} 及び R^{f2} が合わさってカルボニル基を形成してもよい。 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立に、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素原子数 1 ～ 12 のアルキル基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素原子数 2 ～ 12 のアルケニル基、炭素原子数 2 ～ 12 のアルキニル基、炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、炭素原子数 7 ～ 12 のアラルキル基、又は炭素原子数 7 ～ 12 のアリールオキシアルキル基であり、これらの基の水素原子の一部又は全部が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、オキソ基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、スルトン基、スルホン基又はスルホニウム塩含有基で置換されていてもよく、これらの基を構成するメチレン基の一部が、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カーボネート基又はスルホン酸エステル基で置換されていてもよい。また、 R^1 と R^2 とが結合して、これらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。)

[0120] 下記式 (a) で表される繰り返し単位を含むポリマーを含むベース樹脂を含むレジスト材料。

[0121]

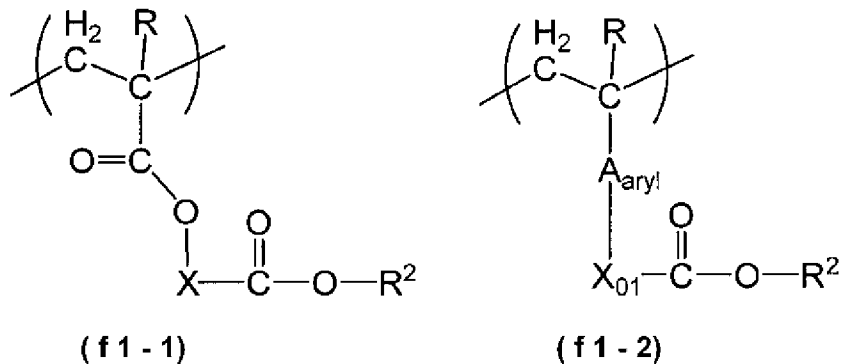
[化47]



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

[0124] 前記構成単位 (f 1) は、下記一般式 (f 1 - 1) で表される構成単位、又は下記一般式 (f 1 - 2) で表される構成単位を含む。

[0125] [化49]



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

[0126] コーティング、コーティング溶液、及びコーティング組成物としては、例えば、以下が挙げられる。

[0127] 金属炭素結合および／または金属カルボキシラート結合により有機配位子を有する金属オキソ-ヒドロキソネットワークを含むコーティング。

[0128] 無機オキソ／ヒドロキソベースの組成物。

[0129] コーティング溶液であって、有機溶媒；第一の有機金属組成物であって、式 $R_z S_n O_{(2 - (z/2) - (x/2))} (OH)_x$ (ここで、 $0 < z \leq 2$ および $0 < (z + x) \leq 4$ である)、式 $R'_n S_n X_{4-n}$ (ここで、 $n = 1$ または 2 である)、またはそれらの混合物によって表され、ここで、R および R' が、独立

して、1～31個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、およびXが、 S_n に対する加水分解性結合を有する配位子またはそれらの組合せである、第一の有機金属組成物；および加水分解性の金属化合物であって、式 MX'_v （ここで、Mが、元素周期表の第2～16族から選択される金属であり、 $v=2\sim6$ の数であり、およびX'が、加水分解性のM-X結合を有する配位子またはそれらの組合せである）によって表される、加水分解性の金属化合物を含む、コーティング溶液。

[0130] 有機溶媒と、式 $RS_nO_{(3/2-x/2)}(OH)_x$ （式中、 $0<x<3$ ）で表される第1の有機金属化合物とを含むコーティング溶液であって、前記溶液中に約0.0025M～約1.5Mのスズが含まれ、Rが3～31個の炭素原子を有するアルキル基またはシクロアルキル基であり、前記アルキル基またはシクロアルキル基が第2級または第3級炭素原子においてスズに結合された、コーティング溶液。

[0131] 水と、金属亜酸化物陽イオンと、多原子無機陰イオンと、過酸化物基を含んで成る感放射線リガンドとの混合物を含んで成る無機パターン形成前駆体水溶液。

[0132] 光又は電子線の照射は、例えば、所定のパターンを形成するためのマスク（レチクル）を通して行われる。例えば、i線、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV（極端紫外線）またはEB（電子線）が使用される。本発明のレジスト下層膜形成用組成物は、EB（電子線）又はEUV（極端紫外線：13.5nm）照射用に適用されることが好ましく、EUV（極端紫外線）露光用に適用されることがより好ましい。

電子線の照射エネルギー及び光の露光量としては、特に制限されない。

[0133] 光又は電子線の照射後であって現像の前に、ベーク（PEB: Post Exposure Bake）を行ってもよい。

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

ベーク時間としては、特に制限されないが、1秒間～10分間が好ましく

、 10 秒間～5 分間がより好ましく、 30 秒間～3 分間が特に好ましい。

[0134] 現像には、例えば、アルカリ現像液が用いられる。

現像温度としては、例えば、5℃～50℃が挙げられる。

現像時間としては、例えば、10 秒間～300 秒間が挙げられる。

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

[0135] 次いで、形成したレジストパターンをマスクとして、レジスト下層膜をエッチングする。エッチングは、ドライエッチングであってもよし、ウェットエッチングであってもよいが、ドライエッチングであることが好ましい。

用いた半導体基板の表面に前記無機膜が形成されている場合、その無機膜の表面を露出させ、用いた半導体基板の表面に前記無機膜が形成されていない場合、その半導体基板の表面を露出させる。その後半導体基板を公知の方法（ドライエッチング法等）により半導体基板を加工する工程を経て、半導体素子が製造できる。

実施例

[0136] 次に実施例を挙げ本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0137] <分子量の測定>

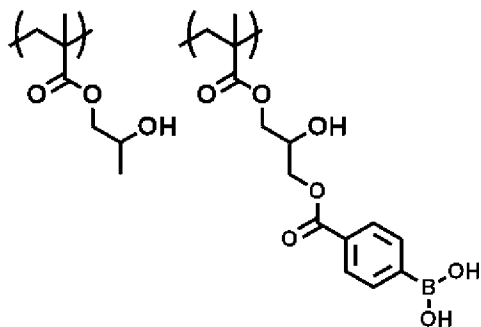
本明細書の下記合成例 1 ～ 5、比較合成例 1 及び比較合成例 2 に示すポリマーの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPC と略称する）による測定結果である。測定には東ソー（株）製 GPC 装置を用い、測定条件等は次のとおりである。

- ・ GPC カラム：TSK gel Super-Multipore HZ-N （2 本）
- ・ カラム温度：40℃
- ・ 溶媒：テトラヒドロフラン（THF）
- ・ 流量：0.35 ml / 分
- ・ 標準試料：ポリスチレン（東ソー（株）製）

[0138] <合成例 1>

メタクリル酸グリシジル-メタクリル酸 2-ヒドロキシエチルコポリマー（大阪有機化学工業製、プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液）18.30 g、4-カルボキシフェニルボロン酸（東京化成工業（株）製）1.43 g、及びテトラブチルホスホニウムブロミド（北興化学工業（株）製）0.11 g を、反応容器中のプロピレングリコールモノメチルエーテル（以下、本明細書では PGME と略称する。）6.71 g に加え溶解した。反応容器を窒素置換後、80℃で24時間反応させポリマー 1 を含む溶液を得た。GPC 分析を行ったところ、得られたポリマー 1 は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量 7,600、分散度は 4.2 であった。ポリマー 1 中に存在する構造を下記式に示す。

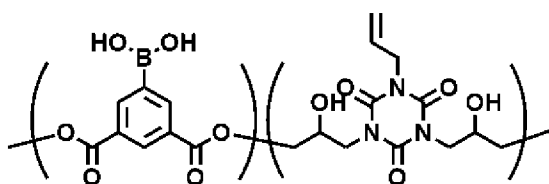
[化50]



[0139] <合成例 2>

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸（四国化成工業株式会社製）5.00 g、3,5-ジカルボキシフェニルボロン酸（東京化成工業（株）製）3.93 g、及びテトラブチルホスホニウムブロミド（北興化学工業（株）製）0.45 gを、反応容器中のPGME 14.07 gに加え溶解した。反応容器を窒素置換後、140℃で24時間反応させポリマー2を含む溶液を得た。GPC分析を行ったところ、得られたポリマー2は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量870、分散度は1.3であった。ポリマー2中に存在する構造を下記式に示す。

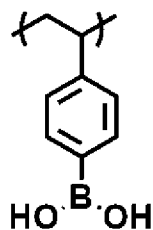
[化51]



[0140] <合成例 3>

4-ビニルフェニルボロン酸（東京化成工業（株）製）3.00 g、及びアゾビスイソブチロニトリル（東京化成工業（株）製）0.38 gを、PGME 13.50 gに溶解させ、溶液を得た。得られた溶液を、PGME 5.63 gが入った80℃に保った反応容器中に添加し、24時間反応させ、ポリマー3を含む溶液を得た。GPC分析を行ったところ、得られたポリマー3は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量13,300、分散度は3.1であった。ポリマー3中に存在する構造を下記式に示す。

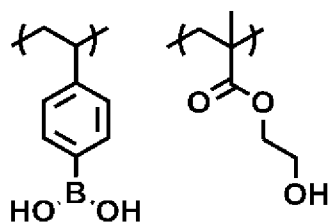
[化52]



[0141] <合成例4>

4-ビニルフェニルボロン酸（東京化成工業（株）製）2.00 g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル（東京化成工業（株）製）0.95 g、及びアゾビスイソブチロニトリル（東京化成工業（株）製）0.52 gを、PGME 19.62 gに溶解させ、溶液を得た。得られた溶液を、PGME 11.54 gが入った60℃に保った反応容器中に添加し、24時間反応させ、ポリマー4を含む溶液を得た。GPC分析を行ったところ、得られたポリマー4は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量16,500、分散度は5.0であった。ポリマー4中に存在する構造を下記式に示す。

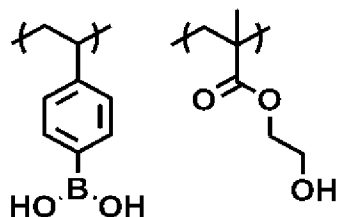
[化53]



[0142] <合成例5>

4-ビニルフェニルボロン酸（東京化成工業（株）製）2.00 g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル（東京化成工業（株）製）1.76 g、及びアゾビスイソブチロニトリル（東京化成工業（株）製）0.66 gを、PGME 25.02 gに溶解させ、溶液を得た。得られた溶液を、PGME 14.72 gが入った60℃に保った反応容器中に添加し、24時間反応させ、ポリマー5を含む溶液を得た。GPC分析を行ったところ、得られたポリマー5は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量25,100、分散度は6.1であった。ポリマー5中に存在する構造を下記式に示す。

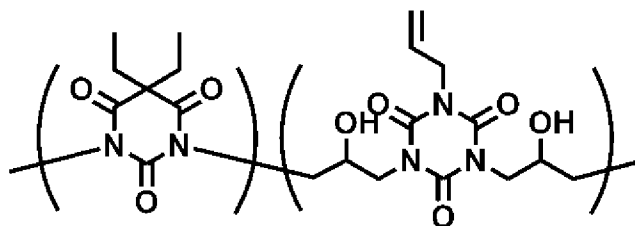
[化54]



[0143] <比較合成例 1>

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸（四国化成工業株式会社製）100.00g、5,5-ジエチルバルビツール酸66.4g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド4.1gを、反応容器中のPGME 682.00gに加え溶解した。反応容器を窒素置換後、130℃で24時間反応させ比較ポリマー1を含む溶液を得た。GPC分析を行ったところ、得られた比較ポリマー1は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量6,800、分散度は4.8であった。比較ポリマー1中に存在する構造を下記式に示す。

[化55]

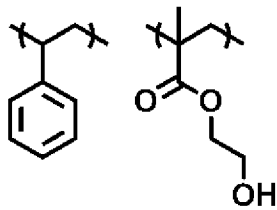


[0144] <比較合成例 2>

スチレン（東京化成工業（株）製）6.00g、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル（東京化成工業（株）製）2.50g、及びアゾビスイソブチロニトリル（東京化成工業（株）製）0.43gを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、本明細書ではPGMEAと略称する。）20.82gに溶解させ、溶液を得た。得られた溶液を、PGMEA14.87gが入った140℃に保った反応容器中に添加し、24時間反応させ、比較ポリマー2を含む溶液を得た。GPC分析を行ったところ、得られた比較ポリマー2は標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量7,700、分

散度は2.6であった。比較ポリマー2中に存在する構造を下記式に示す。

[化56]



[0145] (レジスト下層膜形成用組成物の調製)

(実施例、比較例)

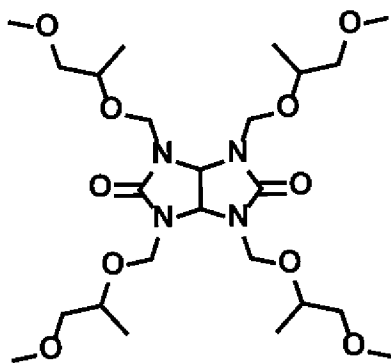
上記合成例1～5、比較合成例1及び比較合成例2で得られたポリマー、架橋剤、硬化触媒、溶剤を表1-1、表1-2に示す割合で、固形分が約0.18質量%～0.20質量%になるように混合し、0.1μmのフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによって、レジスト下層膜形成用組成物をそれぞれ調製した。

[0146] 表1-1、表1-2中の略号の意味は以下の通りである。

・PL-LI：テトラメトキシメチルグリコールウリル

・PGME-PL：Imidazo[4,5-d]imidazole-2,5(1H,3H)-dione, tetrahydro-1,3,4,6-tetrakis[(2-methoxy-1-methylethoxy)methyl]-(下記構造式)

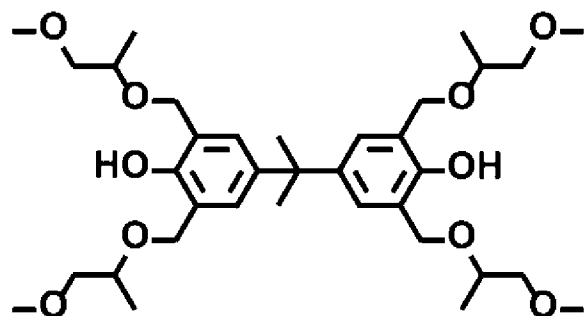
[化57]



[0147] ・PGME-BIP-A：Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis[2,6-bis[(2-methoxy

—1—methylethoxy)methyl]—を、（下記構造式）

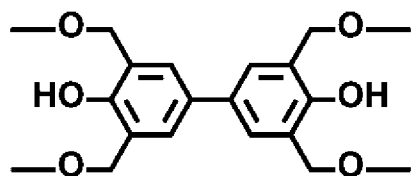
[化58]



[0148] TMOM-BP：3，3'，5，5'—テトラキス（メトキシメチル）—

[1，1'—ビフェニル]—4，4'—ジオール（下記構造式）

[化59]



- ・PyPSA：ピリジニウム—p—ヒドロキシベンゼンスルホン酸
- ・R-3ON：界面活性剤（DIC（社）製）
- ・PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
- ・PGME：プロピレングリコールモノメチルエーテル

各添加量は質量部で示し、溶剤は組成比で示した。

[0149]

[表1-1]

	ポリマー	架橋剤	硬化触媒	溶剤	
実施例1	合成例1	PGME-PL	PyPSA	PGME	PGMEA
(質量部)	0.146	0.040	0.004	70	30
実施例2	合成例2	PGME-BIP-A	PyPSA	PGME	PGMEA
(質量部)	0.118	0.059	0.003	90	10
実施例3	合成例3	TMOM-BP	PyPSA	PGME	PGMEA
(質量部)	0.138	0.048	0.004	90	10
実施例4	合成例4	PGME-PL	PyPSA	PGME	PGMEA
(質量部)	0.121	0.061	0.003	90	10
実施例5	合成例5	PGME-PL	PyPSA	PGME	PGMEA
(質量部)	0.131	0.046	0.003	90	10
実施例6	合成例5	PGME-PL	PyPSA	PGME	PGMEA
(質量部)	0.118	0.059	0.003	90	10

[0150] [表1-2]

	ポリマー	架橋剤	硬化触媒	界面活性剤	溶剤	
比較例1	比較合成例1	PL-LI	PyPSA	R-30N	PGME	PGMEA
(質量部)	0.149	0.037	0.003	0.001	70	30
比較例2	比較合成例2	PGME-PL	PyPSA	—	PGME	PGMEA
(質量部)	0.154	0.042	0.004	—	30	70

[0151] (フォトリソスト溶剤への溶出試験)

実施例1～6、比較例1及び比較例2のレジスト下層膜形成用組成物の各々を、スピナーを用いてシリコンウェハー上に塗布した。そのシリコンウェハーを、ホットプレート上で205℃、もしくは240℃で60秒間バークし、膜厚5nmの膜を得た。これらのレジスト下層膜をフォトリソストに使用する溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテル／プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート＝70／30（質量比）の混合溶液に浸漬し、膜厚変化が5Å以下である場合に「良」、5Å超である場合に「不良」とした。バーク温度及びその結果を表2に示す。

[0152]

[表2]

	ベーク温度	溶出試験
実施例1	205℃	良
実施例2	205℃	良
実施例3	240℃	良
実施例4	205℃	良
実施例5	205℃	良
実施例6	205℃	良
比較例1	205℃	良
比較例2	205℃	良

[0153] (レジストパターンニング評価)

〔電子線描画装置によるレジストパターンの形成試験〕

実施例1～6、比較例1及び比較例2のレジスト下層膜形成用組成物の各々を、スピナーを用いてシリコンウェハー上に塗布した。そのシリコンウェハーを、ホットプレート上で205℃、もしくは240℃で60秒間ベークし、膜厚5nmのレジスト下層膜を得た。そのレジスト下層膜上に、EUV用ポジ型レジスト溶液をスピコートし、130℃で60秒間加熱し、EUVレジスト膜を形成した。そのレジスト膜に対し、電子線描画装置（ELSG130）を用い、所定の条件で露光した。露光後、100℃で60秒間ベーク（PEB）を行い、クーリングプレート上で室温まで冷却し、フォトリソ用現像液として2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（東京応化工業（株）製、商品名NMD-3）を用いて30秒間パドル現像を行った。ホールサイズが16nm～26nmのレジストパターンを形成した。レジストパターンの測長には走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジー製、CG4100）を用いた。

このようにして得られたフォトリソパターンについて、23nmのコンタクトホール（C/H）の形成可否で行った。実施例1～6の全ての場合で23nmC/Hパターン形成を確認した。また23nmコンタクトホールを形成した電荷量を最適照射エネルギー（ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）とした。比較例1の最適照射エネルギーを1.00とした時の最適照射エネルギーの相対値を表

3に示す。実施例1～6では比較例1及び比較例2と比較して最適照射エネルギーの低減が確認された。

[0154] [表3]

	ベーク温度	照射エネルギー (相対値)
実施例1	205℃	0.93
実施例2	205℃	0.98
実施例3	240℃	0.86
実施例4	205℃	0.85
実施例5	205℃	0.88
実施例6	205℃	0.88
比較例1	205℃	1.00
比較例2	205℃	1.02

請求の範囲

- [請求項1] ボロン酸構造を有するポリマー（A）及び溶剤（B）を含む、レジスト下層膜形成用組成物。
- [請求項2] 前記ボロン酸構造がアリールボロン酸構造である、請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。
- [請求項3] 前記溶剤（B）が、アルキレングリコールモノアルキルエーテル及びアルキレングリコールモノアルキルエーテルのモノカルボン酸エステルからなる群より選択される少なくとも一種を含む、請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。
- [請求項4] 架橋剤（C）を更に含む、請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。
- [請求項5] 前記架橋剤（C）が、アミノプラスト架橋剤及びフェノプラスト架橋剤からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項4に記載のレジスト下層膜形成用組成物。
- [請求項6] 硬化触媒（D）を更に含む、請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。
- [請求項7] 請求項1から6のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物の硬化物である、レジスト下層膜。
- [請求項8] 半導体基板と、
請求項7に記載のレジスト下層膜と、
を備える積層体。
- [請求項9] 半導体基板の上に、請求項1から6のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いて、レジスト下層膜を形成する工程と、
前記レジスト下層膜の上に、レジスト膜を形成する工程と、
を含む、半導体素子の製造方法。
- [請求項10] 半導体基板の上に、請求項1から6のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物を用いて、レジスト下層膜を形成する工程と、
前記レジスト下層膜の上に、レジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に光又は電子線を照射し、次いで、前記レジスト膜を現像し、レジストパターンを得る工程と、

前記レジストパターンをマスクに用い、前記レジスト下層膜をエッチングする工程と、

を含む、パターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/044049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G03F 7/11**(2006.01)i; **G03F 7/20**(2006.01)i; **H01L 21/027**(2006.01)i

FI: G03F7/11 503; G03F7/11 502; G03F7/20 521; 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; G03F7/20; H01L21/027

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024

Registered utility model specifications of Japan 1996-2024

Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-137512 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 11 July 2013 (2013-07-11)	1-4, 6-10
A	claims, paragraphs [0035]-[0041], [0147]-[0172]	5
X	JP 2013-114059 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 10 June 2013 (2013-06-10)	1-4, 6-10
A	claims, paragraphs [0173]-[0233]	5
X	JP 2019-31665 A (ROHM & HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC) 28 February 2019 (2019-02-28)	1, 7-10
A	claims, paragraphs [0001], [0019]-[0023], [0077]-[0087]	2-6
A	JP 2014-63038 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 10 April 2014 (2014-04-10)	1-10
	claims, paragraphs [0154]-[0165]	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 January 2024

Date of mailing of the international search report

23 January 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

International application No.

PCT/JP2023/044049

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2023/162780 A1 (JSR CORPORATION) 31 August 2023 (2023-08-31) paragraphs [0077]-[0102], [0133]-[0203], claims	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/044049

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2013-137512	A	11 July 2013	US 2013/0137271 A1 paragraphs [0051], [0162]- [0190], claims EP 2599818 A1 KR 10-2013-0060137 A	
JP	2013-114059	A	10 June 2013	US 2013/0137041 A1 paragraphs [0195]-[0256], claims EP 2599819 A1 KR 10-2013-0060138 A	
JP	2019-31665	A	28 February 2019	US 2019/0041751 A1 paragraphs [0001], [0015]- [0017], [0050]-[0058], claims KR 10-2019-0015113 A CN 109385205 A	
JP	2014-63038	A	10 April 2014	(Family: none)	
WO	2023/162780	A1	31 August 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/11(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i FI: G03F7/11 503; G03F7/11 502; G03F7/20 521; 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; G03F7/20; H01L21/027 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 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 A	JP 2013-137512 A（信越化学工業株式会社）11.07.2013（2013-07-11） [特許請求の範囲], [0035]-[0041], [0147]-[0172]	1-4, 6-10 5
X A	JP 2013-114059 A（信越化学工業株式会社）10.06.2013（2013-06-10） [特許請求の範囲], [0173]-[0233]	1-4, 6-10 5
X A	JP 2019-31665 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）28.02.2019（2019-02-28） [特許請求の範囲], [0001], [0019]-[0023], [0077]-[0087]	1, 7-10 2-6
A	JP 2014-63038 A（信越化学工業株式会社）10.04.2014（2014-04-10） [特許請求の範囲], [0154]-[0165]	1-10
P, X	WO 2023/162780 A1（J S R株式会社）31.08.2023（2023-08-31） [0077]-[0102], [0133]-[0203], [請求の範囲]	1-10
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 04.01.2024	国際調査報告の発送日 23.01.2024	
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） 中澤 俊彦 2C 9221 電話番号 03-3581-1101 内線 3221	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/044049

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2013-137512	A	11.07.2013	US 2013/0137271 A1 [0051], [0162]-[0190], [claims] EP 2599818 A1 KR 10-2013-0060137 A	
JP	2013-114059	A	10.06.2013	US 2013/0137041 A1 [0195]-[0256], [claims] EP 2599819 A1 KR 10-2013-0060138 A	
JP	2019-31665	A	28.02.2019	US 2019/0041751 A1 [0001], [0015]-[0017], [0050]-[0058], [claims] KR 10-2019-0015113 A CN 109385205 A	
JP	2014-63038	A	10.04.2014	(ファミリーなし)	
WO	2023/162780	A1	31.08.2023	(ファミリーなし)	