

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、半導体加工用基板、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] 従来から半導体デバイスの製造において、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウエハーの上にフォトレジスト組成物の薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性エネルギー線を照射し、現像し、得られたレジストパターンを保護膜としてシリコンウエハーをエッチング処理する加工法である。

[0003] ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性エネルギー線もKrFエキシマレーザー（248nm）からArFエキシマレーザー（193nm）へと短波長化される傾向にある。これに伴い活性エネルギー線の基板からの乱反射や定在波の影響が大きな問題であった。そこでフォトレジストと基板の間にレジスト下層膜である反射防止膜（Bottom Anti-Reflective Coating：BARC）を設ける方法が広く検討されるようになってきた。

[0004] 例えば、本出願人は、反射光防止効果が高く、レジスト層とのインターミキシングが起こらず、優れたレジストパターンおよび広いフォーカス深度マージンが得られ、レジストに比較して大きなドライエッチング速度を有するリソグラフィー用反射防止膜が得られる反射防止膜形成組成物を提案している（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2003/017002号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らは、国際公開第2003/017002号パンフレットに記載の組成物をレジスト下層膜形成用組成物として用いる中で、当該レジスト下層膜形成用組成物から得られるレジスト下層膜をエッチングする際に、微小な粒状のエッチング残渣が生じる場合があることを見出した。エッチング残渣の発生は半導体素子の歩留まりを低下させることがある。

[0007] 本発明は、微小な粒状のエッチング残渣の発生を抑制できるレジスト下層膜形成用組成物、レジスト下層膜、半導体加工用基板、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

[0008] 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。

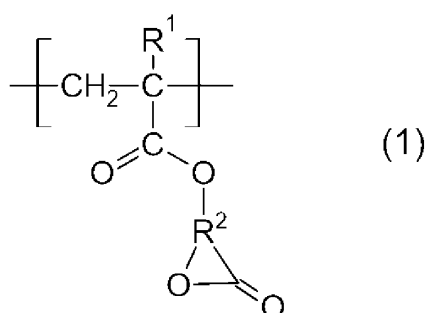
すなわち、本発明は以下を包含する。

[1] 下記式(1)で表される繰り返し単位(1)及び前記繰り返し単位(1)以外の繰り返し単位(2)を有するポリマーと、溶剤とを含有し、

前記ポリマーを含むポリマー溶液における前記ポリマーの平均粒径が、50nm以下である、

レジスト下層膜形成用組成物。

[化1]

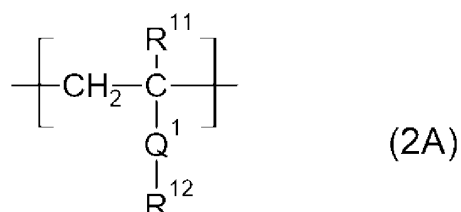


(式(1)中、R¹は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、R²

は、炭素原子数 3～6 の 3 価の炭化水素基を表す。ただし、 R^2 を含むラクトン構造は、5 員環又は 6 員環である。）

〔2〕 前記繰り返し単位（2）が、下記式（2 A）で表される繰り返し単位（2 A）を含む、〔1〕に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

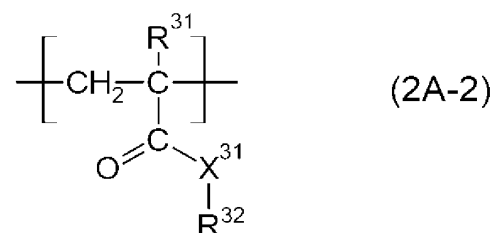
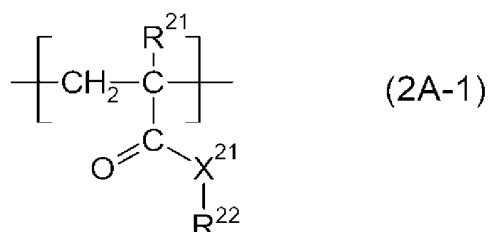
〔化2〕



（式（2 A）中、 R^{11} は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、 Q^1 は、単結合、又は 2 価の連結基を表し、 R^{12} は、水素原子、又は 1 価の有機基を表す。）

〔3〕 前記繰り返し単位（2）が、下記式（2 A－1）で表される繰り返し単位（2 A－1）及び下記式（2 A－2）で表される繰り返し単位（2 A－2）を含む、〔1〕又は〔2〕に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

〔化3〕



（式（2 A－1）中、 X^{21} は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{N}(-\text{R})-$ （ R は、水素原子又は炭素原子数 1～4 のアルキル基を表す。）を表す。 R^{21} は、水素原子、

メチル基、又はハロゲン原子を表し、 R^{22} は、置換若しくは非置換の炭素原子数1～10のアルキル基を表す。

式(2A-2)中、 X^{31} は、 $-O-$ 又は $-N(-R)-$ (R は、水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。)を表す。 R^{31} は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、 R^{32} は、置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換の炭素環式芳香族基、又は置換若しくは非置換のヘテロ環式芳香族基を表す。)

[4] 前記ポリマーにおいて、全繰返し単位に対する前記繰返し単位(1)の重量割合が、1～75重量%であり、

前記ポリマーにおいて、全繰返し単位に対する前記繰返し単位(2A-1)及び前記繰返し単位(2A-2)の合計の重量割合が、25～99重量%である、

[3]に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[5] 前記ポリマーの重量平均分子量が、50,000以下である、[1]から[4]のいずれかに記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[6] 更に、架橋剤を含有する、[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] 更に、硬化触媒を含有する、[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。

[8] [1]から[7]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。

[9] 半導体基板と、

[8]に記載のレジスト下層膜と、
を備える半導体加工用基板。

[10] 半導体基板の上に、[1]から[7]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。

〔１１〕 半導体基板の上に、〔１〕から〔７〕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

〔０００９〕 本発明によれば、微小な粒状のエッチング残渣の発生を抑制できるレジスト下層膜形成用組成物、レジスト下層膜、半導体加工用基板、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。

図面の簡単な説明

〔００１０〕 〔図１Ａ〕図１Ａは、合成例１のポリマー溶液のサンプル１ｓｔの粒径分布である。

〔図１Ｂ〕図１Ｂは、合成例１のポリマー溶液のサンプル２ｎｄの粒径分布である。

〔図１Ｃ〕図１Ｃは、合成例１のポリマー溶液のサンプル３ｒｄの粒径分布である。

〔図２Ａ〕図２Ａは、合成例２のポリマー溶液のサンプル１ｓｔの粒径分布である。

〔図２Ｂ〕図２Ｂは、合成例２のポリマー溶液のサンプル２ｎｄの粒径分布である。

〔図２Ｃ〕図２Ｃは、合成例２のポリマー溶液のサンプル３ｒｄの粒径分布である。

発明を実施するための形態

〔００１１〕 （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、ポリマーと、溶剤とを含有する

。

レジスト下層膜形成用組成物は、その他の成分を含有してもよい。

ポリマーを含むポリマー溶液におけるポリマーの平均粒径は、50 nm以下である。

[0012] 本発明者らは、国際公開第2003/017002号パンフレットに記載の組成物をレジスト下層膜形成用組成物として用いる中で、当該レジスト下層膜形成用組成物から得られるレジスト下層膜をエッチングする際に、微小な粒状のエッチング残渣が生じる場合があることを見出した。エッチング残渣の発生は半導体素子の歩留まりを低下させることがある。

エッチング残渣の原因としては、例えば、組成物中の金属不純物が挙げられる。しかし、本発明者らが検討した結果、微小な粒状のエッチング残渣は金属不純物に起因するものではなかった。

本発明者らが更に検討を重ねた結果、レジスト下層膜形成用組成物に含有されるポリマーが微小な粒状のエッチング残渣に影響していることが分かった。ポリマー中にエッチングされにくい部分があり、それがエッチング残渣を生じさせていることが分かった。

本発明者らは、ポリマーを構成する、ラクトン構造及び重合性不飽和結合を有するモノマー（以下、「ラクトン構造含有モノマー」と称することがある。）に着目した。

一般的に、2種以上のモノマーを用いラジカル重合で合成される多元系ポリマーでは、各モノマー間の共重合反応性比が異なるため、重合初期と重合後期で生成するポリマーの共重合組成比が異なり、最終的に得られるポリマーは組成分布を持つようになる。

ラクトン構造含有モノマーは、他のモノマーと比べて、共重合における重合速度が速い。そのため、国際公開第2003/017002号パンフレットの実施例（例えば、合成例1～合成例5）に記載のように、最終的に得られるポリマー中の組成比に応じて2種以上のモノマーを一括で混合して重合した場合は、重合初期にはラクトン構造含有モノマーが相対的に多く消費さ

れる結果、重合初期に生成されるポリマー鎖にラクトン構造含有モノマーに由来する繰り返し単位が偏在すると考えられる。ポリマー鎖にラクトン構造含有モノマーに由来する繰り返し単位が偏在すると、ポリマー鎖の絡まりが多くなる。そのことにより、ポリマーの溶解性が低下し、ポリマー溶液中のポリマーの平均粒径が大きくなると考えられる。

そして、本発明者らは更に検討を重ねた結果、レジスト下層膜形成用組成物に含有されるポリマーとして、ポリマー溶液における平均粒径が小さいポリマーを用いることで、微小な粒状のエッチング残渣が抑制されることを見出し、本発明の完成に至った。

[0013] 本発明において、ポリマーを含むポリマー溶液におけるポリマーの平均粒径は、50 nm以下であり、40 nm以下が好ましく、30 nm以下がより好ましく、20 nm以下が特に好ましい。

ポリマーの平均粒径の下限值としては、特に制限されないが、1 nm以上であってもよいし、2 nm以上であってもよいし、5 nm以上であってもよい。

ポリマー溶液におけるポリマーの平均粒径は、動的光散乱測定により求めることができる。

動的光散乱測定は、例えば、ダイナミック光散乱光度計DLS-8000Ar（大塚電子社製）を用いて行う。入射光としてHe-Neレーザ（光波長633 nm）を用いて、散乱角90°で測定し、自己相関関数を求める。得られた自己相関関数に対して、上記測定機器に付属の解析プログラムを用いて、キュムラント法解析により平均粒径、及び多分散指数を求めることができる。粒径分布解析はConti n法で行うことができる。

本発明の上記多分散指数としては、例えば0.25以下であり、0.24以下であり、0.23以下であり、0.22以下であり、0.21以下であり、0.20以下であり、0.18以下であり、0.15以下である。

[0014] 本発明の組成物が示す、微小な粒状のエッチング残渣の数（Con e d e f e c t 数）は、例えば実施例で示すEt c h i n g d e f e c t 評価

法により、2500以下であり、2300以下であり、2000以下であり、1500以下であり、1000以下であり、800以下であり、700以下であり、600以下であり、500以下であり、400以下であり、300以下であり、200以下であり、100以下であり、80以下であり、70以下であり、50以下であり、30以下であり、20以下であり、10以下である。

[0015] ポリマー溶液中の溶媒は、好ましくは、ポリマーの重合に用いる溶媒である。そのため、モノマーを溶媒下で重合して得られるポリマー溶液をそのまま平均粒径を測定するポリマー溶液として用いることが好ましい。ポリマーの重合に用いる溶媒としては、例えば、多価アルコール誘導体類が挙げられる。多価アルコール誘導体類としては、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メチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

[0016] 測定の信頼性の観点から、ポリマー溶液におけるポリマーの濃度としては、10～30質量%が好ましい。このような濃度のポリマー溶液であれば、ポリマー溶液中でポリマー鎖同士の絡まりがある程度生じており、微小な粒状のエッチング残渣の発生と関連した結果がより得られやすい。

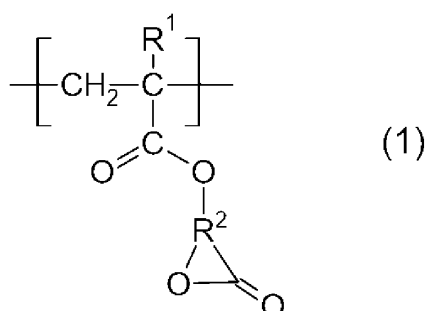
通常、レジスト下層膜形成用組成物中のポリマーの量は少ないため、レジスト下層膜形成用組成物を用いてポリマーの平均粒径を測定しようとしても、微小な粒状のエッチング残渣の発生と関連した結果が得られにくい。その原因は、ポリマーの濃度が低いと、ポリマー鎖同士の絡まりが生じにくくなるためと考えられる。また、製品としてのレジスト下層膜形成用組成物には、ポリマー以外の成分（例えば、架橋剤、硬化触媒、及びその他の成分）も含まれることがあり、レジスト下層膜形成用組成物について動的光散乱測定を行うと、得られる粒度分布に、ポリマーの粒度分布と、ポリマー以外の成分の粒度分布とが混在し、微小な粒状のエッチング残渣の発生と関連した結果が得られにくい。

そのような観点から、本発明において平均粒径を測定する際には、ポリマー溶液を用いることが適しており、10～30質量%のポリマー濃度のポリマー溶液を用いることがより適している。更に、架橋剤、硬化触媒などを含有しない、ポリマーのみを溶媒に溶解させたポリマー溶液を用いることが適している。

[0017] <ポリマー>

ポリマーは、下記式(1)で表される繰り返し単位(1)を有する。ポリマーは、繰り返し単位(1)以外の繰り返し単位(2)も有する。その点で、ポリマーは、共重合体であるといえる。

[化4]

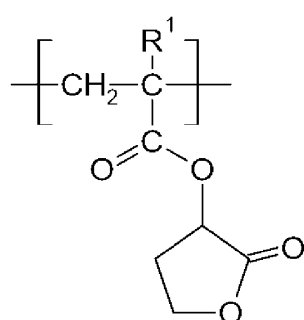


(式(1)中、R¹は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、R²は、炭素原子数3～6の3価の炭化水素基を表す。ただし、R²を含むラクトン構造は、5員環又は6員環である。)

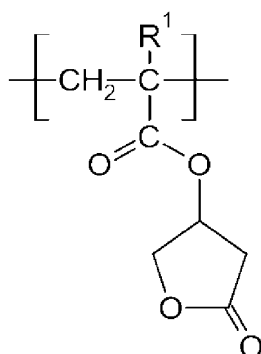
[0018] 本明細書において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0019] 式(1)で表される繰り返し単位(1)としては、例えば、下記式(1-1)～(1-3)で表される繰り返し単位が挙げられる。

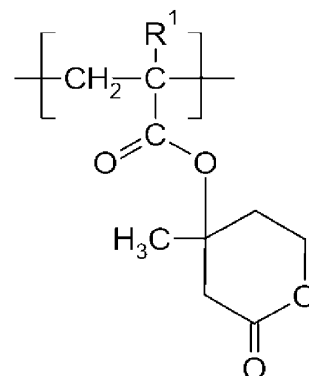
[化5]



(1-1)



(1-2)



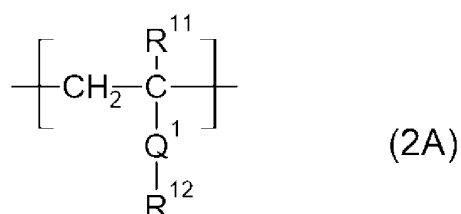
(1-3)

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

[0020] 式(1)、及び式(1-1)～式(1-3)中の R^1 としては、メチル基が好ましい。

[0021] 繰り返し単位(2)としては、式(1)で表される繰り返し単位(1)以外の繰り返し単位であれば、特に制限されないが、下記式(2A)で表される繰り返し単位(2A)を含むことが好ましい。

[化6]



(2A)

(式(2A)中、 R^{11} は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、 Q^1 は、単結合、又は2価の連結基を表し、 R^{12} は、水素原子、又は1価の有機基を表す。)

[0022] Q^1 における2価の連結基としては、特に制限されないが、例えば、 $-C(=O)O-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-N(R)-$ (R は、水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。)、 $-NHC(=O)NH-$ (ウレア結合)、 $-NHC(=O)O-$ (ウレタン結合)、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$

、 —SO— 、 —NH— などが挙げられる。

[0023] R^{12} における1価の有機基としては、特に制限されないが、例えば、炭素原子数1～30の1価の有機基が挙げられる。

R^{12} における1価の有機基としては、例えば、置換若しくは非置換の炭素原子数1～10のアルキル基、置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換の炭素環式芳香族基、置換若しくは非置換のヘテロ環式芳香族基が挙げられる。

これらの置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基などが挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、炭素原子数1～6のアルコキシ基が挙げられる。

なお、「置換若しくは非置換の炭素原子数1～10のアルキル基」における「炭素原子数1～10」には、置換基の炭素原子数は含まれない。

[0024] 置換若しくは非置換の炭素原子数1～10のアルキル基における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-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、 n -ペンチル基、1-メチル- n -ブチル基、2-メチル- n -ブチル基、3-メチル- n -ブチル基、1, 1-ジメチル- n -プロピル基、1, 2-ジメチル- n -プロピル基、2, 2-ジメチル- n -プロピル基、1-エチル- n -プロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロプロピル基、2, 3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、 n -ヘキシル基、1-メチル- n -ペンチル基、2-メチル- n -ペンチル基、3-メチル- n -ペンチル基、4-メチル- n -ペンチル基、1, 1-ジメチル- n -ブチル基、1, 2-ジメチル- n -ブチル基、1, 3-ジメチル- n -ブチル基、2, 2-ジメチル- n -ブチル基、2, 3-ジメチル-

－n－ブチル基、3，3－ジメチル－n－ブチル基、1－エチル－n－ブチル基、2－エチル－n－ブチル基、1，1，2－トリメチル－n－プロピル基、1，2，2－トリメチル－n－プロピル基、1－エチル－1－メチル－n－プロピル基、1－エチル－2－メチル－n－プロピル基、シクロヘキシル基、1－メチル－シクロペンチル基、2－メチル－シクロペンチル基、3－メチル－シクロペンチル基、1－エチル－シクロブチル基、2－エチル－シクロブチル基、3－エチル－シクロブチル基、1，2－ジメチル－シクロブチル基、1，3－ジメチル－シクロブチル基、2，2－ジメチル－シクロブチル基、2，3－ジメチル－シクロブチル基、2，4－ジメチル－シクロブチル基、3，3－ジメチル－シクロブチル基、1－n－プロピル－シクロプロピル基、2－n－プロピル－シクロプロピル基、1－i－プロピル－シクロプロピル基、2－i－プロピル－シクロプロピル基、1，2，2－トリメチル－シクロプロピル基、1，2，3－トリメチル－シクロプロピル基、2，2，3－トリメチル－シクロプロピル基、1－エチル－2－メチル－シクロプロピル基、2－エチル－1－メチル－シクロプロピル基、2－エチル－2－メチル－シクロプロピル基、2－エチル－3－メチル－シクロプロピル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコデシル基などが挙げられる。

[0025] 置換若しくは非置換のアラルキル基におけるアラルキル基としては、例えば、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などが挙げられる。

[0026] 置換若しくは非置換の炭素環式芳香族基における炭素環式芳香族基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基などが挙げられる。

置換若しくは非置換の炭素環式芳香族基の炭素原子数としては、例えば、6～30が挙げられる。

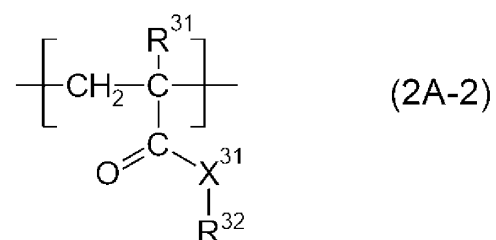
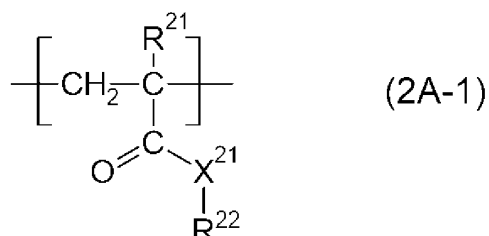
置換若しくは非置換の炭素環式芳香族基としては、例えば、フェニル基、

o-メチルフェニル基、m-メチルフェニル基、p-メチルフェニル基、o-クロルフェニル基、m-クロルフェニル基、p-クロルフェニル基、o-フルオロフェニル基、p-フルオロフェニル基、o-メトキシフェニル基、p-メトキシフェニル基、p-ニトロフェニル基、p-シアノフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、o-ビフェニリル基、m-ビフェニリル基、p-ビフェニリル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基などが挙げられる。

[0027] 置換若しくは非置換のヘテロ環式芳香族基におけるヘテロ環式芳香族基としては、例えば、ピリジル基、キノリニル基、キノキサリニル基などが挙げられる。

[0028] 繰り返し単位(2)は、下記式(2A-1)で表される繰り返し単位(2A-1)及び下記式(2A-2)で表される繰り返し単位(2A-2)を含むことが好ましい。

[化7]



(式(2A-1)中、 X^{21} は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{N}(-\text{R})-$ (R は、水素原子又は炭素原子数1~4のアルキル基を表す。))を表す。 R^{21} は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、 R^{22} は、置換若しくは非置換の炭素原

子数 1 ～ 10 のアルキル基を表す。

式 (2A-2) 中、 X^{31} は、 $-O-$ 又は $-N(-R)-$ (R は、水素原子又は炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基を表す。) を表す。 R^{31} は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、 R^{32} は、置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換の炭素環式芳香族基、又は置換若しくは非置換のヘテロ環式芳香族基を表す。)

[0029] R^{22} における置換若しくは非置換の炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基の具体例としては、例えば、 R^{12} の説明における置換若しくは非置換の炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基の具体例が挙げられる。

R^{32} における置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換の炭素環式芳香族基、及び置換若しくは非置換のヘテロ環式芳香族基の具体例としては、例えば、 R^{12} の説明における置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換の炭素環式芳香族基、及び置換若しくは非置換のヘテロ環式芳香族基の具体例がそれぞれ挙げられる。

[0030] 式 (2A) 中の R^{11} 、式 (2A-1) 中の R^{21} 、及び式 (2A-2) 中の R^{31} としては、メチル基が好ましい。

[0031] ポリマーにおける繰返し単位 (1) の割合としては、特に制限されない。

ポリマーにおける全繰返し単位に対する繰返し単位 (1) の重量割合は、1 ～ 75 重量% が好ましく、5 ～ 60 重量% がより好ましく、10 ～ 45 重量% が特に好ましい。

ポリマーにおける全繰返し単位に対する繰返し単位 (2) の重量割合は、特に制限されないが、25 ～ 99 重量% が好ましく、40 ～ 95 重量% がより好ましく、55 ～ 90 重量% が特に好ましい。

ポリマーにおける全繰返し単位に対する繰返し単位 (2A-1) 及び繰返し単位 (2A-2) の合計の重量割合としては、特に制限されないが、25 ～ 99 重量% が好ましく、40 ～ 95 重量% がより好ましく、55 ～ 90 重量% が特に好ましい。

[0032] ポリマーの分子量は特に制限されない。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定されるポリマーの重量平均分子量としては、特に制限されないが、100,000以下が好ましく、50,000以下がより好ましく、30,000以下が特に好ましい。

ポリマーの重量平均分子量の下限値としては、特に制限されないが、重量平均分子量は、5,000以上が好ましい。

[0033] <<ポリマーの製造方法>>

ポリマーは、2種以上のモノマーをラジカル重合して得られる。

2種以上のモノマーのうちの1種は、下記式(1')で表されるモノマーである。

ポリマーの製造方法は、ポリマー溶液におけるポリマーの平均粒径が小さくなるような製造方法である。そのような製造方法としては、例えば、国際公開第2012/053434号パンフレットに記載のポリマーの製造方法が挙げられる。具体的には、例えば、国際公開第2012/053434号パンフレットの[0062]～[0066]に記載の重合方法(Z1)及び(Z2)が挙げられる。国際公開第2012/053434号パンフレットの内容は、全てが明示されたと同程度に本明細書に組み込まれるものである。

ポリマーの製造方法の具体例としては、国際公開第2012/053434号パンフレットの参考例B-3及び実施例B-3に記載のポリマーの製造方法が挙げられる。ここで、本明細書における下記式(1')で表されるモノマーは、国際公開第2012/053434号パンフレットの参考例B-3における式(m-1)で表される単量体m-1に相当する。本明細書における下記式(2A'-1)で表されるモノマーは、国際公開第2012/053434号パンフレットの参考例B-3における式(m-7)で表される単量体m-7に相当する。本明細書における下記式(2A'-2)で表されるモノマーは、国際公開第2012/053434号パンフレットの参考例

B-3における式(m-6)で表される単量体m-6に相当する。

国際公開第2012/053434号パンフレットの参考例B-3では、後工程で用いられる溶液Ucの組成の設計のために、以下の重合を行っている。

重合では、単量体混合物、溶媒、及び重合開始剤を含む滴下溶液を滴下漏斗より4時間かけて一定の滴下速度でフラスコ内に滴下し、さらに80℃の温度を3時間保持している。そして、滴下溶液の滴下開始から7時間後に、室温まで冷却して反応を停止させている。

参考例B-3では、滴下溶液の滴下開始から0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7時間後に、それぞれフラスコ内の重合反応溶液を0.5gサンプリングし、単量体m-1、m-6、及びm-7の定量をそれぞれ行っている。これにより各サンプリング時においてフラスコ内に残存している各単量体の質量を求めている。

参考例B-3では、各反応時間帯に生成された重合体における単量体単位の含有比率(重合体組成)を求めている。

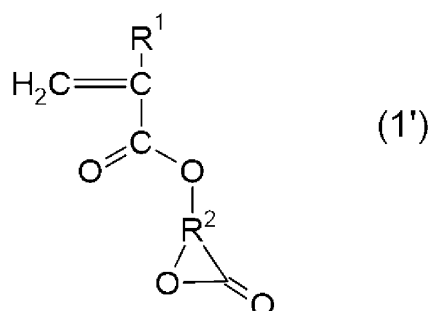
参考例B-3では、Ucの組成 $x_0 : y_0 : z_0$ を求めている。

参考例B-3の結果を踏まえて、実施例B-3では、予めSaを反応器内に供給し、Tb及び重合開始剤溶液を滴下する主工程の後に、Ucを滴下する後工程を設けている。

実施例B-3の、予め反応容器内に供給するSaの第1の組成において、重合速度が速い単量体m-1の組成比は、目標組成における単量体m-1の組成比よりも小さい。そうすることにより、実施例B-3では、重合初期に生成されるポリマー鎖に単量体m-1が目標組成における組成比以上に遍在することを避けることができる。そうすることにより、ポリマー鎖の絡まりが少なくなる結果、ポリマー溶液における平均粒径が小さいポリマーを得ることができる。

[0034] ポリマーに式(1)で表される繰り返し単位(1)を与えるモノマーは、下記式(1')で表されるモノマーである。

[化8]



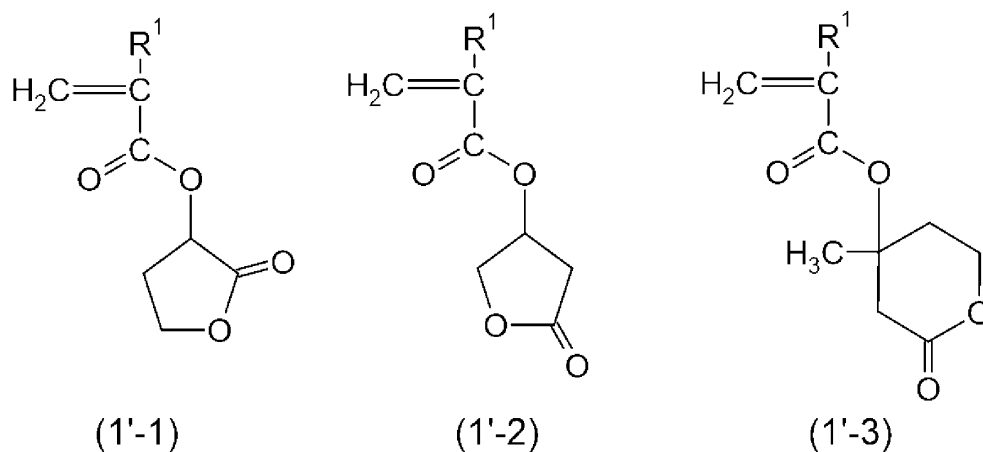
(式(1')中、 R^1 、及び R^2 は、それぞれ、式(1)中の R^1 、及び R^2 と同義である。)

[0035] ポリマーに式(1-1)で表される繰り返し単位を与えるモノマーは、下記式(1'-1)で表されるモノマーである。

ポリマーに式(1-2)で表される繰り返し単位を与えるモノマーは、下記式(1'-2)で表されるモノマーである。

ポリマーに式(1-3)で表される繰り返し単位を与えるモノマーは、下記式(1'-3)で表されるモノマーである。

[化9]



(式(1'-1)中、 R^1 は、式(1-1)中の R^1 と同義である。)

(式(1'-2)中、 R^1 は、式(1-2)中の R^1 と同義である。)

(式(1'-3)中、 R^1 は、式(1-3)中の R^1 と同義である。)

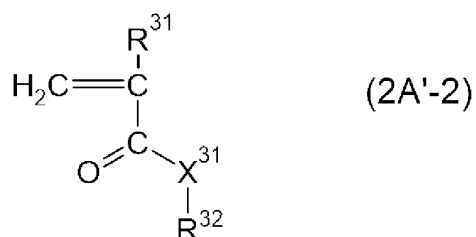
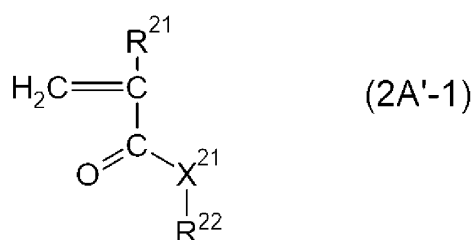
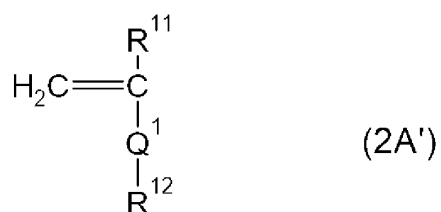
[0036] ポリマーに式(2A)で表される繰り返し単位(2A)を与えるモノマー

は、下記式（2 A'）で表されるモノマーである。

ポリマーに式（2 A-1）で表される繰り返し単位（2 A-1）を与えるモノマーは、下記式（2 A'-1）で表されるモノマーである。

ポリマーに式（2 A-2）で表される繰り返し単位（2 A-2）を与えるモノマーは、下記式（2 A'-2）で表されるモノマーである。

[化10]



（式（2 A'）中、R¹¹、R¹²、及びQ¹は、それぞれ、式（2 A）中のR¹、R¹²、及びQ¹と同義である。

式（2 A'-1）中、R²¹、R²²、及びX²¹は、それぞれ、式（2 A-1）中のR²¹、R²²、及びX²¹と同義である。

式（2 A'-2）中、R³¹、R³²、及びX³¹は、それぞれ、式（2 A-2）中のR³¹、R³²、及びX³¹と同義である。）

[0037] 式（2 A'）で表されるモノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル

類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類などが挙げられる。

アクリル酸エステル類としては、例えば、アルキル基の炭素原子数が1～10の置換又は無置換のアルキルアクリレート、アクリル酸のアラルキルエステル、アクリル酸のアリールエステルなどが挙げられる。

メタクリル酸エステル類としては、例えば、アルキル基の炭素原子数が1～10の置換又は無置換のアルキルメタクリレート、メタクリル酸のアラルキルエステル、メタクリル酸のアリールエステルなどが挙げられる。

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

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

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

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

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

[0038] <<<重合開始剤>>>

重合に用いる重合開始剤としては、有機過酸化物、ジアゾ系化合物を使用することができる。

[0039] 有機過酸化物としては、例えば、ジアシルパーオキシド類、パーオキシジカーボネート類、パーオキシエステル類、過酸化スルホネート類などが挙

げられる。

ジアシルパーオキサイド類としては、例えば、ジアセチルパーオキサイド、ジイソブチルパーオキサイド、ジデカノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、スクシン酸パーオキサイドなどが挙げられる。

パーオキシジカーボネート類としては、例えば、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジアリルパーオキシジカーボネートなどが挙げられる。

パーオキシエステル類としては、例えば、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、tert-ブチルネオデカネート、クメンパーオキシネオデカネートなどが挙げられる。

過酸化スルホネート類としては、例えば、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシドなどが挙げられる。

[0040] ジアゾ系化合物としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメトキシバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)などが挙げられる。

[0041] 重合を短時間で終了させたい場合には、80℃での分解半減期が10時間以下である重合開始剤を使用することが好ましい。そのような重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルが好ましく、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルがより好ましい。

[0042] 重合開始剤の使用量は、用いるモノマー全体に対して、例えば、0.0001~0.2当量であり、好ましくは0.0005~0.1当量である。

[0043] <<<溶媒>>>

重合に用いる溶媒としては、重合反応に関与せず、かつ得られるポリマーと相溶性のある溶媒であれば特に制限されず、例えば、芳香族炭化水素類、脂環族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、ケトン類、エーテル類、エステル類、アミド類、スルホキシド類、アルコール類、多価アルコール誘導体類などが挙げられる。

芳香族炭化水素類としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどが挙げられる。

脂環族炭化水素類としては、例えば、シクロヘキサンなどが挙げられる。

脂肪族炭化水素類としては、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-オクタンなどが挙げられる。

ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどが挙げられる。

エーテル類としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが挙げられる。

エステル類としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチルなどが挙げられる。

アミド類としては、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などが挙げられる。

スルホキシド類としては、例えば、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。

アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノールなどが挙げられる。

多価アルコール誘導体類としては、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メチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0044] 重合温度は、移動反応や停止反応などの副反応が起こらず、モノマーが消費され重合が完結する温度範囲であれば特に制限されないが、 -100°C 以上、溶媒沸点以下の温度範囲で行なわれることが好ましい。

また、モノマーの溶媒に対する濃度は、特に制限されないが、通常、1～40質量%であり、10～30重量%であることが好ましい。

重合反応させる時間は適宜選択できるが、通常2時間～50時間の範囲である。

[0045] レジスト下層膜形成用組成物におけるポリマーの含有量としては、特に制限されないが、膜構成成分に対して、30質量%～95質量%が好ましく、50質量%～90質量%がより好ましく、60質量%～85質量%が特に好ましい。

膜構成成分とは、レジスト膜形成用組成物から揮発分（溶剤）を除いた成分である。

[0046] <架橋剤>

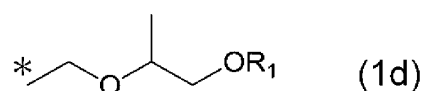
レジスト下層膜形成用組成物は、架橋剤を含むことが好ましい。

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架橋剤は、例えば、それ自体単独で反応する官能基を有する。

架橋剤としては、例えば、ヘキサメトキシシメチルメラミン、テトラメトキシシメチルベンゾグアナミン、1, 3, 4, 6-テトラキス（メトキシシメチル）グリコールウリル（テトラメトキシシメチルグリコールウリル）（POWDERLINK〔登録商標〕1174）、1, 3, 4, 6-テトラキス（ブトキシシメチル）グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス（ヒドロキシシメチル）グリコールウリル、1, 3-ビス（ヒドロキシシメチル）尿素、1, 1, 3, 3-テトラキス（ブトキシシメチル）尿素及び1, 1, 3, 3-テトラキス（メトキシシメチル）尿素などが挙げられる。

[0047] また、架橋剤は、国際公開第2017/187969号公報に記載の、窒素原子と結合する下記式（1d）で表される置換基を1分子中に2～6つ有する含窒素化合物であってもよい。

[0048] [化11]

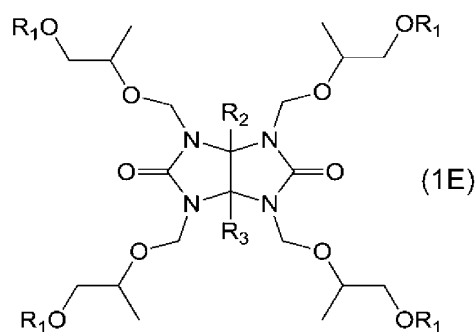


（式（1d）中、 R_1 はメチル基又はエチル基を表す。＊は窒素原子と結合す

る結合手を表す。)

[0049] 前記式(1d)で表される置換基を1分子中に2～6つ有する含窒素化合物は下記式(1E)で表されるグリコールウリル誘導体であってよい。

[0050] [化12]

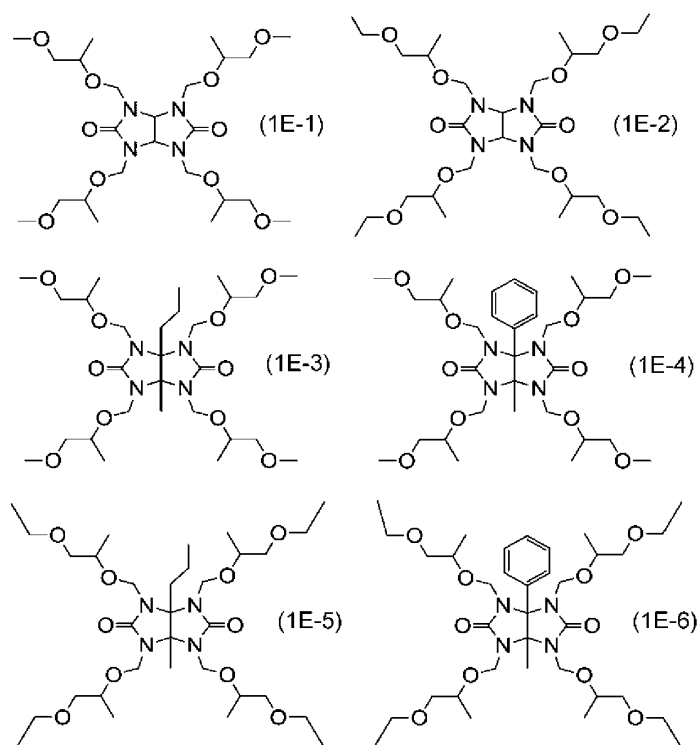


(式(1E)中、4つのR₁はそれぞれ独立にメチル基又はエチル基を表し、R₂及びR₃はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、又はフェニル基を表す。)

[0051] 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。

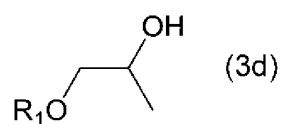
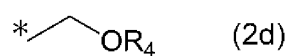
[0052]

[化13]



[0053] 前記式(1d)で表される置換基を1分子中に2～6つ有する含窒素化合物は、窒素原子と結合する下記式(2d)で表される置換基を1分子中に2～6つ有する含窒素化合物と下記式(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。

[0054] [化14]

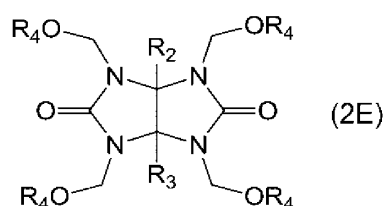


(式(2d)及び式(3d)中、 R_1 はメチル基又はエチル基を表し、 R_4 は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。*は窒素原子と結合する結合手を表す。)

[0055] 前記式(1E)で表されるグリコールウリル誘導体は、下記式(2E)で表されるグリコールウリル誘導体と前記式(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により得られる。

[0056] 前記式(2d)で表される置換基を1分子中に2～6つ有する含窒素化合物は、例えば、下記式(2E)で表されるグリコールウリル誘導体である。

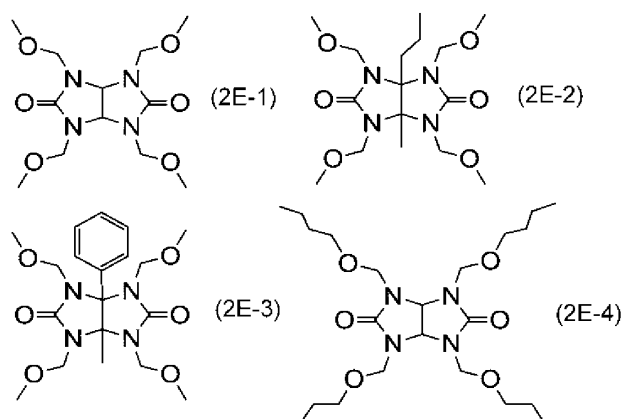
[0057] [化15]



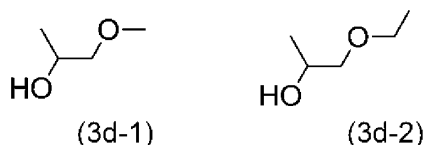
(式(2E)中、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、又はフェニル基を表し、 R_4 はそれぞれ独立に炭素原子数1～4のアルキル基を表す。)

[0058] 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。

[0059] [化16]



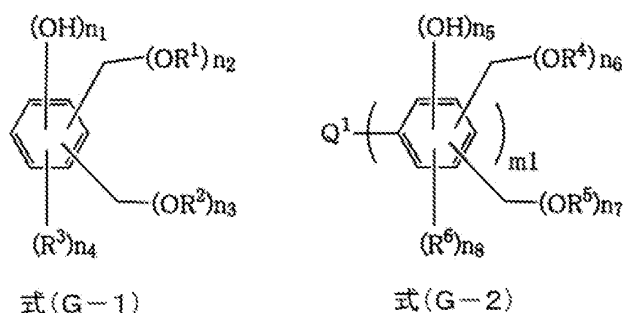
[化17]



[0060] 前記窒素原子と結合する式(1d)で表される置換基を1分子中に2～6つ有する含窒素化合物に係る内容については、WO2017/187969号公報の全開示が本願に援用される。

[0061] また、上記架橋剤は、国際公開2014/208542号公報に記載の、下記式(G-1)又は式(G-2)で表される架橋性化合物であってもよい。

[0062] [化18]



(式中、 Q^1 は単結合又は m_1 価の有機基を示し、 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のアルキル基を示し、 R^2 及び R^5 はそれぞれ水素原子又はメチル基を示し、 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。

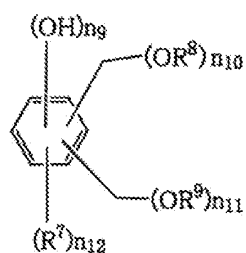
n_1 は $1 \leq n_1 \leq 3$ の整数、 n_2 は $2 \leq n_2 \leq 5$ の整数、 n_3 は $0 \leq n_3 \leq 3$ の整数、 n_4 は $0 \leq n_4 \leq 3$ の整数、 $3 \leq (n_1 + n_2 + n_3 + n_4) \leq 6$ の整数を示す。

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。

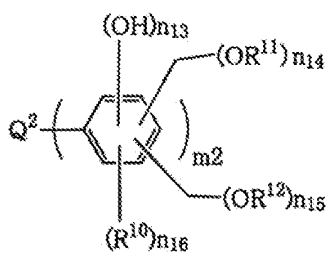
m_1 は 2 乃至 10 の整数を示す。)

[0063] 上記式 (G-1) 又は式 (G-2) で示される架橋性化合物は、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。

[0064] [化19]



式 (G-3)



式 (G-4)

(式中、 Q^2 は単結合又は m_2 個の有機基を示す。 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し、 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。

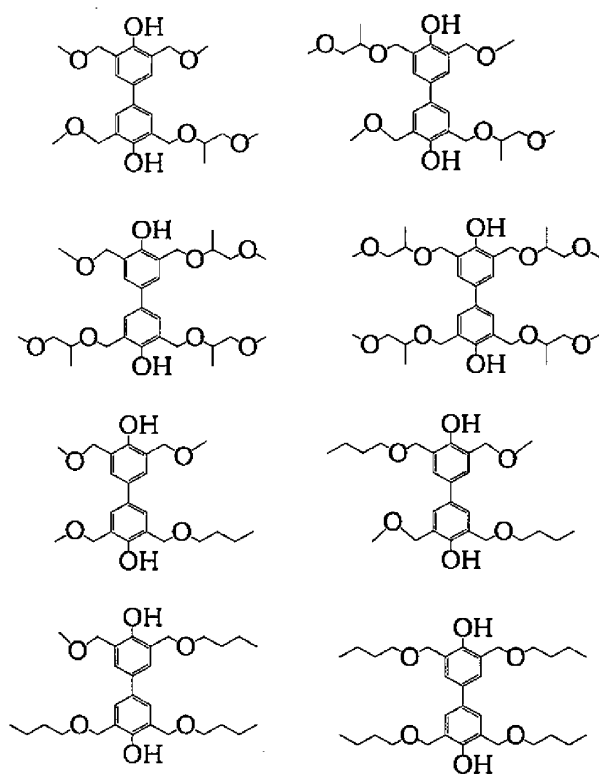
n_{13} は $1 \leq n_{13} \leq 3$ の整数、 n_{14} は $1 \leq n_{14} \leq 4$ の整数、 n_{15} は $0 \leq n_{15} \leq 3$ の整数、 n_{16} は $0 \leq n_{16} \leq 3$ の整数、 $2 \leq (n_{13} + n_{14} + n_{15} + n_{16}) \leq 5$ の整数を示す。

m_2 は 2 乃至 10 の整数を示す。)

[0065] 上記式 (G-1) 及び式 (G-2) で示される化合物は例えば以下に例示することができる。

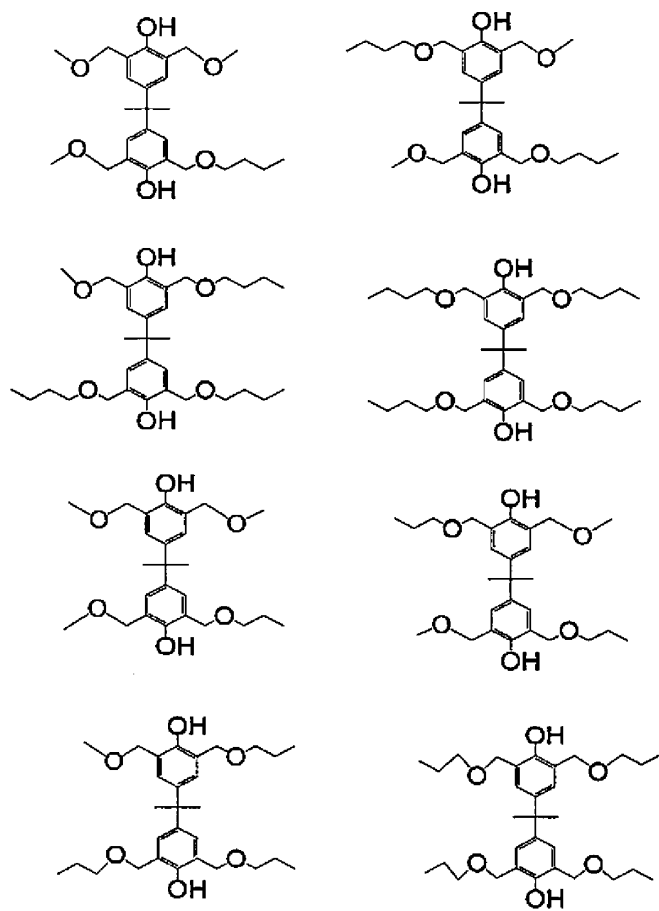
[0066]

[化20]



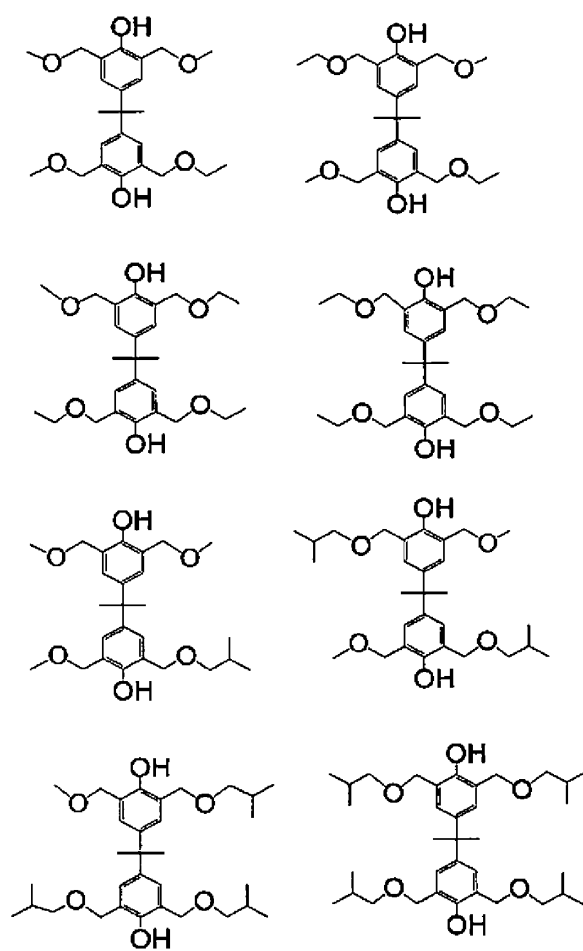
[0067]

[化21]



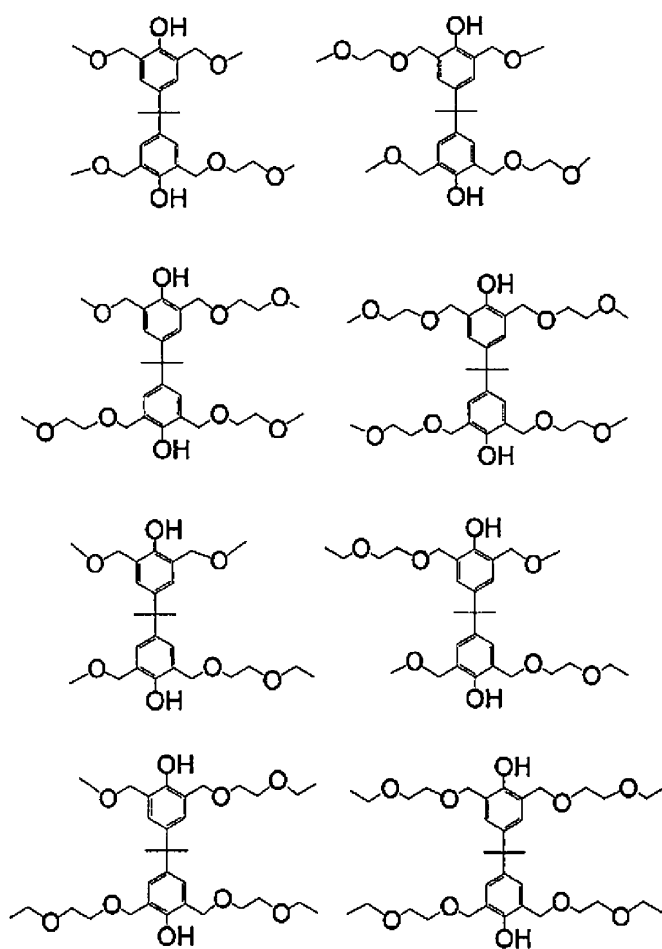
[0068]

[化22]



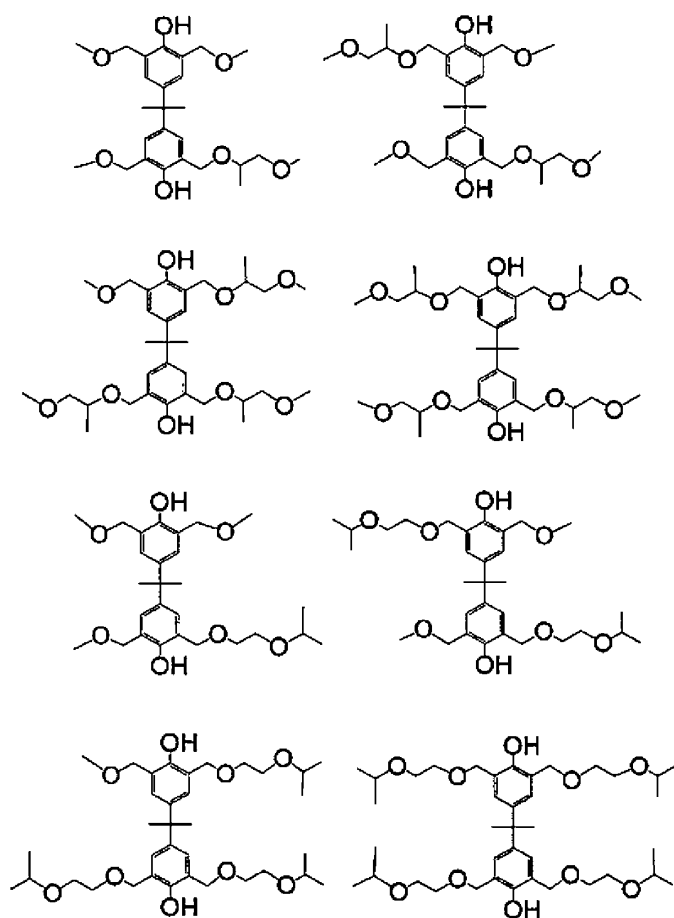
[0069]

[化23]



[0070]

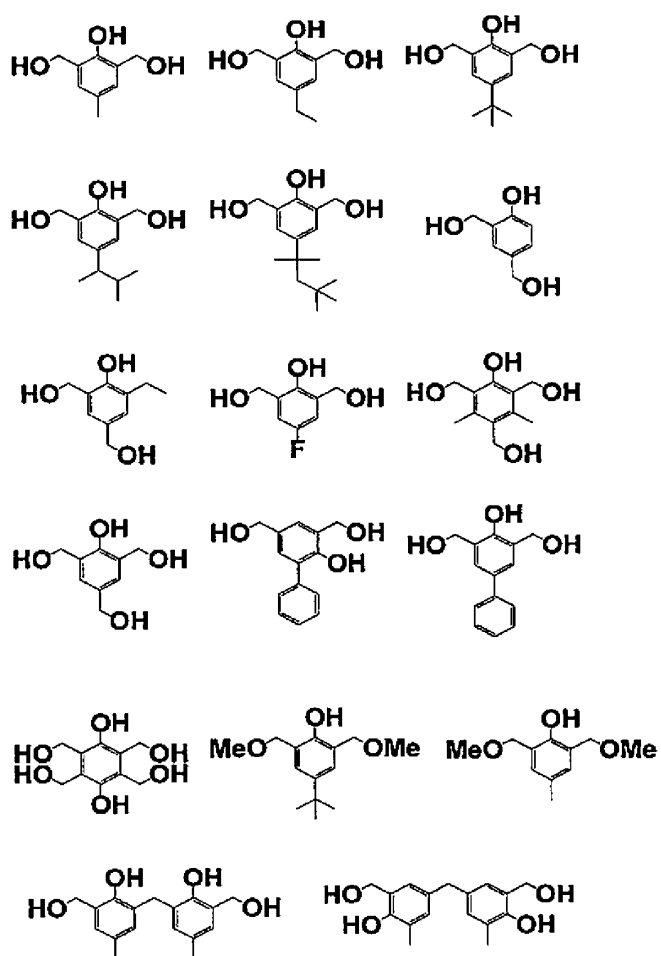
[化24]



[0071] 式（G-3）及び式（G-4）で示される化合物は例えば以下に例示することができる。

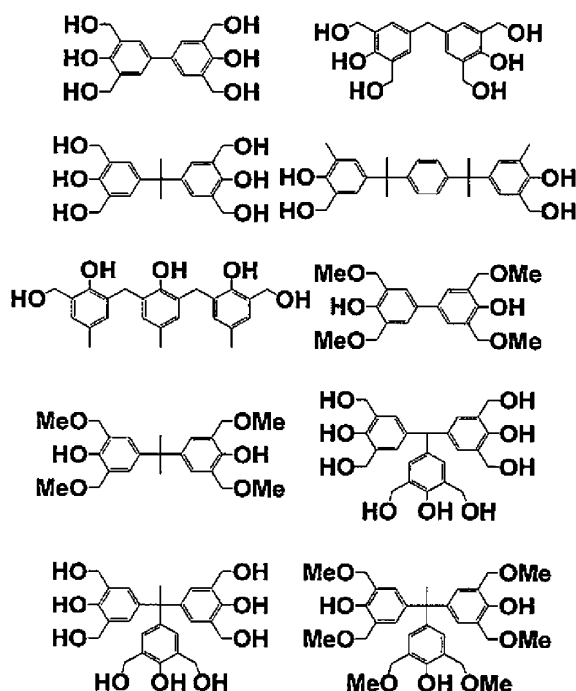
[0072]

[化25]



[0073]

[化26]



式中、Meはメチル基を表す。

[0074] 国際公開2014/208542号公報の全開示は本願に援用される。

[0075] 前記架橋剤が使用される場合、レジスト下層膜形成用組成物における当該架橋剤の含有割合は、ポリマーに対し、例えば1質量%～50質量%であり、好ましくは、5質量%～40質量%である。

[0076] <硬化触媒>

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

[0077] 熱酸発生剤としては、例えば、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ピリジニウム-p-トルエンスルホネート（ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸）、ピリジニウムフェノールスルホン酸、ピリジニウム-p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸（p-フェノールスルホン酸ピ

リジニウム塩)、ピリジニウムトリフルオロメタンスルホン酸、サリチル酸、カンファースルホン酸、5-スルホサリチル酸、4-クロロベンゼンスルホン酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、クエン酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸等のスルホン酸化合物及びカルボン酸化合物が挙げられる。

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

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

[0080] スルホニ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)ナフタリイミド等が挙げられる。

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

ジアゾメタン、及びメチルスルホニル-*p*-トルエンスルホニルジアゾメタン等が挙げられる。

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

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

[0084] <溶剤>

溶剤としては、一般的に半導体リソグラフィ工程用薬液に用いられる有機溶剤が好ましい。具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、4-メチル-2-ペンタノール、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、エトキシ酢酸エチル、酢酸2-ヒドロキシエチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、2-ヘプタノン、メトキシシクロペンタン、アニソール、 γ -ブチロラクトン、*N*-メチルピロリドン、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、及び*N*, *N*-ジメチルアセトアミドが挙げられる。これらの溶剤は、単独で又は2種以上を組み合わせで用いることができる。

[0085] これらの溶剤の中でプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、及

びシクロヘキサノンが好ましい。特にプロピレングリコールモノメチルエーテル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましい。

[0086] <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。

[0087] 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（旭硝子（株）製、商品名）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。

これらの界面活性剤の配合量は、特に制限されないが、レジスト下層膜形

成用組成物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。

[0088] レジスト下層膜形成用組成物が含む膜構成成分、すなわち前記溶剤を除いた成分は、例えば、レジスト下層膜形成用組成物の0.01質量%～10質量%である。

[0089] (レジスト下層膜)

本発明のレジスト下層膜は、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。

[0090] 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、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。

[0091] 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、スピンコーティング法（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。無機膜は、単層でもよいし、2層以上の多層でもよい。多層以上の場合、それぞれの層は、同種の無機膜であってもよいし、異種の無機膜であってもよい。

無機膜の厚みとしては、特に制限されない。

[0092] 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。

[0093] レジスト下層膜の膜厚としては、下限としては例えば1nm、2nm、3nm、5nm、10nm、20nm、30nm、40nm、50nm、70nm、80nm、90nm、100nmであり、上限としては例えば10μm、8μm、5μm、3μm、2μm、1μm、900nm、800nm、700nm、600nm、500nm、400nm、300nm、200nmである。

[0094] 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RE-3100（（株）SCREEN）
- ・SWE（単波長エリプソメータ）モード
- ・8点の算術平均（例えば、ウエハX方向に1cm間隔で8点測定）

[0095]（半導体加工用基板）

本発明の半導体加工用基板は、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。

[0096]（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

[0097] 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

[0098] 通常、レジスト下層膜の上にレジスト膜が形成される。

レジスト膜の膜厚としては、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、レジスト膜の膜厚としては、10nm以上が好ましく、20nm以上がより好ましく、30nm以上が特に好ましい。

[0099] レジスト下層膜の上に、例えば、公知の方法で塗布、焼成して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。ネガ型フォトレジスト及びポジ型フォトレジストのいずれも使用できる。

光又は電子線としては、特に制限されないが、例えば、i線（365nm）、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、EUV（極端紫外線；13.5nm）、EB（電子線）が挙げられる。

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レジストと称する。

フォトレジストとしては、ノボラック樹脂と1,2-ナフトキノンジアドスルホン酸エステルとからなるポジ型フォトレジスト、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レジスト、酸により分解してフォト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レジストを挙げることができる。

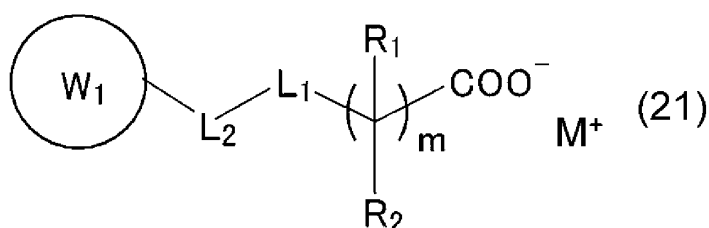
[0100] また、WO2019/188595、WO2019/187881、WO2019/187803、WO2019/167737、WO2019/167725、WO2019/187445、WO2019/167419、WO2019/123842、WO2019/054282、WO2019/058945、WO2019/058890、WO2019/039290、WO2019/044259、WO2019/044231、WO2019/026549、WO2018/193954、WO2019/172054、WO2019/021975、WO2018/230334、WO2018/194123、特開2018-180525、WO2018/190088、特開2018-070596、特開2018-028090、特開2016-153409、特開2016-130240、特開2016-108325、特開2016-047920、特開2016-035570、特開2016-035567、特開2016-035565、特開2019-101417、特開2019-117373、特開2019-052294、特開2019-008280、特開2019-008279、特開2019-003176、特開2019-003175、特開2018-197853、特開2019-191298、特開2019-061217、

特開2018-045152、特開2018-022039、特開2016-090441、特開2015-10878、特開2012-168279、特開2012-022261、特開2012-022258、特開2011-043749、特開2010-181857、特開2010-128369、WO2018/031896、特開2019-113855、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ンニング組成物等のいわゆるレジスト組成物、金属含有レジスト組成物が使用できるが、これらに制限されない。

[0101] レジスト組成物としては、例えば、以下の組成物が挙げられる。

[0102] 酸の作用により脱離する保護基で極性基が保護された酸分解性基を有する繰り返し単位を有する樹脂A、及び、下記一般式(21)で表される化合物を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

[0103] [化27]



一般式(21)中、mは、1～6の整数を表す。

R₁及びR₂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。

L₁は、-O-、-S-、-COO-、-SO₂-、又は、-SO₃-を表す。

L₂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。

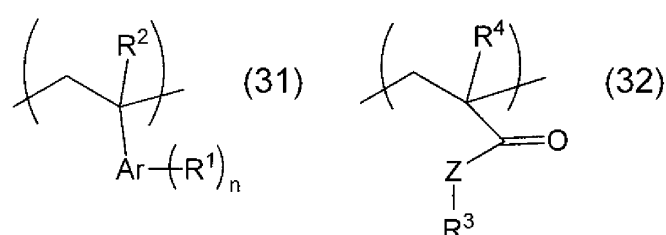
W₁は、置換基を有していてもよい環状有機基を表す。

M⁺は、カチオンを表す。

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

[0105] 下記式(31)で表される第1構造単位及び下記式(32)で表され酸解離性基を含む第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。

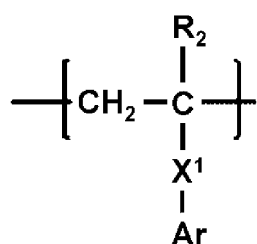
[0106] [化28]



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

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

[0108] [化29]



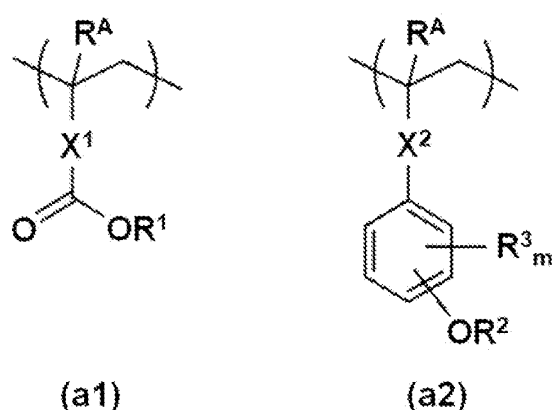
[式中、

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、 $-CO-O-*$ 又は $-CO-NR^4-*$ を表し、 $*$ は $-Ar$ 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ル基からなる群から選ばれる1以上の基を有していてもよい炭素原子数6～20の芳香族炭化水素基を表す。]

[0109] レジスト膜としては、例えば、以下が挙げられる。

[0110] 下記式(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。

[0111] [化30]

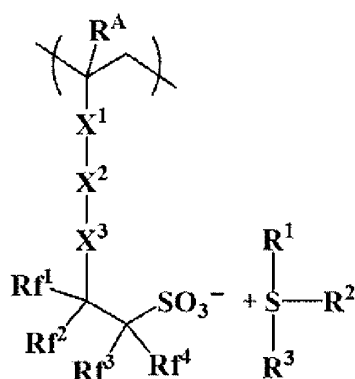


(式(a1)及び式(a2)中、 R^A は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数4～6の3級アルキル基である。 R^3 は、それぞれ独立に、フッ素原子又はメチル基である。 m は、0～4の整数である。 X^1 は、単結合、フェニレン基若しくはナフチレン基、又はエステル結合、ラクトン環、フェニレン基及びナフチレン基から選ばれる少なくとも1種を含む炭素原子数1～12の連結基である。 X^2 は、単結合、エステル結合又はアミド結合である。)

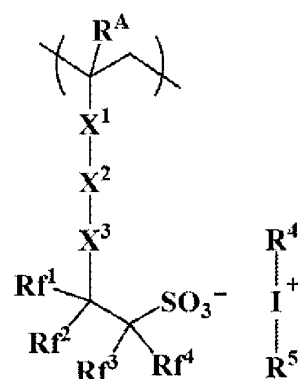
[0112] レジスト材料としては、例えば、以下が挙げられる。

[0113] 下記式 (b 1) 又は式 (b 2) で表される繰り返し単位を有するポリマーを含むレジスト材料。

[0114] [化31]



(b1)



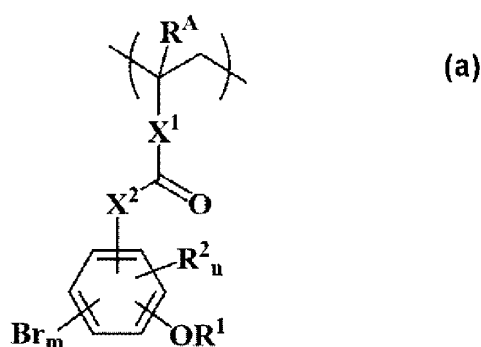
(b2)

(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。 $Rf^1 \sim Rf^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基であるが、少なくとも 1 つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基である。また、 Rf^1 及び Rf^2 が合わさってカルボニル基を形成してもよい。 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立に、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素原子数 1 ～ 12 のアルキル基、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素原子数 2 ～ 12 のアルケニル基、炭素原子数 2 ～ 12 のアルキニル基、炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、炭素原子数 7 ～ 12 のアラルキル基、又は炭素原子数 7 ～ 12 のアリールオキシアル

キル基であり、これらの基の水素原子の一部又は全部が、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、オキソ基、シアノ基、アミド基、ニトロ基、スルトン基、スルホン基又はスルホニウム塩含有基で置換されていてもよく、これらの基を構成するメチレン基の一部が、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カーボネート基又はスルホン酸エステル基で置換されていてもよい。また、 R^1 と R^2 とが結合して、これらが結合する硫黄原子と共に環を形成してもよい。）

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

[0116] [化32]



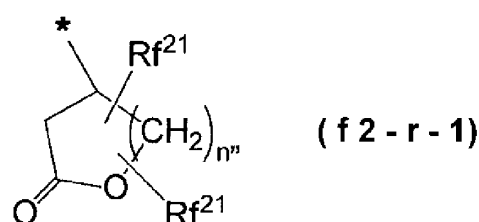
（式（a）中、 R^A は、水素原子又はメチル基である。 R^1 は、水素原子又は酸不安定基である。 R^2 は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素原子数1～6のアルキル基、又は臭素以外のハロゲン原子である。 X^1 は、単結合若しくはフェニレン基、又はエステル基若しくはラクトン環を含んでいてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素原子数1～12のアルキレン基である。 X^2 は、 $-O-$ 、 $-O-CH_2-$ 又は $-NH-$ である。 m は、1～4の整数である。 u は、0～3の整数である。ただし、 $m+u$ は、1～4の整数である。）

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

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

前記フッ素添加剤成分（F）は、塩基解離性基を含む構成単位（f 1）と、下記一般式（f 2 - r - 1）で表される基を含む構成単位（f 2）と、を有するフッ素樹脂成分（F 1）を含有する、レジスト組成物。

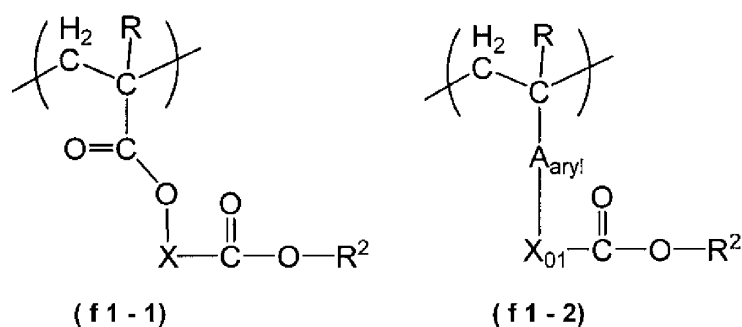
[0118] [化33]



[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、水酸基、ヒドロキシアルキル基又はシアノ基である。n '' は、0 ～ 2 の整数である。＊は結合手である。]

[0119] 前記構成単位（f 1）は、下記一般式（f 1 - 1）で表される構成単位、又は下記一般式（f 1 - 2）で表される構成単位を含む。

[0120] [化34]



[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 a r y l 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。X 0 1 は、単結合又は 2 価の連結基である。R 2 は、それぞれ独立に、フッ素原子を有する有機基である。]

- [0121] コーティング、コーティング溶液、及びコーティング組成物としては、例えば、以下が挙げられる。
- [0122] 金属炭素結合および／または金属カルボキシラート結合により有機配位子を有する金属オキソ／ヒドロキソネットワークを含むコーティング。
- [0123] 無機オキソ／ヒドロキソベースの組成物。
- [0124] コーティング溶液であって、有機溶媒；第一の有機金属組成物であって、式 $R_z S_n O_{(2 - (z/2) - (x/2))} (OH)_x$ (ここで、 $0 < z \leq 2$ および $0 < (z + x) \leq 4$ である)、式 $R'_n S_n X_{4-n}$ (ここで、 $n = 1$ または 2 である)、またはそれらの混合物によって表され、ここで、 R および R' が、独立して、 $1 \sim 31$ 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基であり、および X が、 S_n に対する加水分解性結合を有する配位子またはそれらの組合せである、第一の有機金属組成物；および加水分解性の金属化合物であって、式 MX'_v (ここで、 M が、元素周期表の第 $2 \sim 16$ 族から選択される金属であり、 $v = 2 \sim 6$ の数であり、および X' が、加水分解性の $M-X$ 結合を有する配位子またはそれらの組合せである) によって表される、加水分解性の金属化合物を含む、コーティング溶液。
- [0125] 有機溶媒と、式 $R S_n O_{(3/2 - x/2)} (OH)_x$ (式中、 $0 < x < 3$) で表される第 1 の有機金属化合物とを含むコーティング溶液であって、前記溶液中に約 $0.0025 M \sim$ 約 $1.5 M$ のスズが含まれ、 R が $3 \sim 31$ 個の炭素原子を有するアルキル基またはシクロアルキル基であり、前記アルキル基またはシクロアルキル基が第 2 級または第 3 級炭素原子においてスズに結合された、コーティング溶液。
- [0126] 水と、金属亜酸化物陽イオンと、多原子無機陰イオンと、過酸化物基を含んで成る感放射線リガンドとの混合物を含んで成る無機パターン形成前駆体水溶液。
- [0127] 光又は電子線の照射は、例えば、所定のパターンを形成するためのマスク（レチクル）を通して行われる。
露光量及び電子線の照射エネルギーとしては、特に制限されない。

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

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

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

[0129] 現像には、例えば、アルカリ現像液が用いられる。

現像温度としては、例えば、5℃～50℃が挙げられる。

現像時間としては、例えば、10秒間～300秒間が挙げられる。

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

[0130] 次に、形成したレジストパターンをマスクとして、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。

ドライエッチングに用いるエッチングガスとしては、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 、 NH_3 、 BCl_3 等の還元性ガス； He 、 N_2 、 Ar 等の不活性ガスなどが挙げられる。これらのガスは1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

例えば、特開平11-135476号公報には、有機の反射防止膜を、 O_2 （酸素）ガスとハロゲン系ガスとの混合ガスを用いてエッチング加工する技術が提案されている。

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、半導体装置が製造できる。

実施例

[0131] 以下、本発明について実施例を挙げて詳述するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0132] <分子量の測定>

本明細書の下記合成例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：Shodex KF803L、Shodex KF802、Shodex KF801〔登録商標〕（昭和電工（株））
- ・ カラム温度：40℃
- ・ 溶媒：ジメチルホルムアミド（DMF）
- ・ 流量：1.0 ml／分

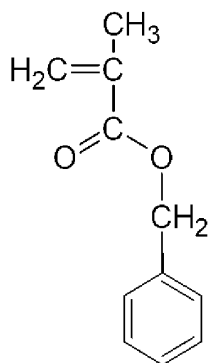
・標準試料：ポリスチレン（東ソー（株）製）

[0133] <略号の説明>

化合物の略号の以下の意味である。

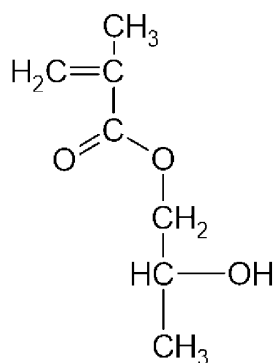
・BzMA：ベンジルメタクリレート（下記構造）

[化35]



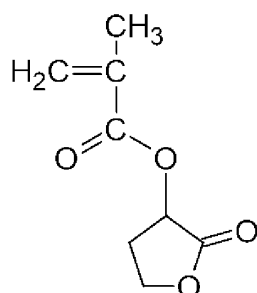
[0134] ・HPMA：2-ヒドロキシプロピルメタクリレート（下記構造）

[化36]



[0135] ・GBLMA：γ-ブチロラクトンメタクリレート（下記構造）

[化37]



[0136] ・PGME：プロピレングリコールモノメチルエーテル

[0137] <合成例1： BzMA／HPMA／GBLMA＝25／47／28（wt％）>

反応容器中で、ベンジルメタクリレート0.68kg、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート0.66kg及びγ-ブチロラクトンメタクリレート0.66kgをPGME7.0kgに溶解させ、加熱攪拌しながら80℃に昇温した。PGME1.0kgに溶解させたアゾビスイソブチロニトリル0.02kgを窒素加圧下で1時間かけて反応容器に滴下し、その後24時間反応させた。反応後冷却して、固形分20質量％のポリマー溶液を得た。

得られたポリマーの組成比は、BzMA／HPMA／GBLMA＝25／47／28（wt％）である。

得られたポリマーの重量平均分子量は89,000、数平均分子量は30,000であった。

[0138] <合成例2： BzMA／HPMA／GBLMA＝25／47／28（wt％）>

BzMA、HPMA、及びGBLMAをモノマーとして用い、国際公開第2012/053434号パンフレットの参考例B-3及び実施例B-3を参考にして重合を行い、固形分20質量％のポリマー溶液を得た。

得られたポリマーの組成比は、BzMA／HPMA／GBLMA＝25／47／28（wt％）である。

得られたポリマー溶液の重量平均分子量は10,500、数平均分子量は

5, 300であった。

[0139] <比較例 1>

前記合成例 1 で得たポリマー 7, 7 kg を含有する溶液 38. 0 kg に、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ株式会社、商品名：POWDERLINK〔登録商標〕1174）1. 885 kg 及びピリジニウム－p－トルエンスルホナート 0. 118 kg を混合した。得られた混合物を、プロピレングリコールモノメチルエーテル 440. 67 kg 及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 52. 83 kg に溶解させ溶液とし、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0140] <実施例 1>

前記合成例 2 で得たポリマー 3. 0 kg を含有する溶液 15. 2 kg に、テトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ株式会社、商品名：POWDERLINK〔登録商標〕1174）0. 729 kg 及びピリジニウム－p－トルエンスルホナート 0. 0455 kg を混合した。得られた混合物を、プロピレングリコールモノメチルエーテル 188. 25 kg 及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 22. 05 kg に溶解させ溶液とし、レジスト下層膜形成用組成物を調製した。

[0141] <DLS 評価>

前記合成例 1 及び合成例 2 で得た各ポリマー溶液の動的光散乱測定を行った。

動的光散乱測定は、ダイナミック光散乱光度計 DLS-8000Ar（大塚電子社製）を用いて行った。入射光として He-Ne レーザ（光波長 633 nm）を用いて、散乱角 90° で測定し、自己相関関数を求めた。得られた自己相関関数に対して、上記測定機器に付属の解析プログラムを用いて、キュムラント法解析により平均粒径、及び多分散指数を求めた。粒径分布解析は Contin 法で行った。結果を表 1 に示した。

[0142] 表 1 に示すとおり、合成例 2 で得たポリマー溶液を用いた場合、合成例 1 の場合と比較して、平均粒径、及び多分散指数が小さくなることが確認され

た。

図1A～図1Cに、合成例1のサンプル1st、2nd、及び3rdの粒径分布をそれぞれ示す。

図2A～図2Cに、合成例2のサンプル1st、2nd、及び3rdの粒径分布をそれぞれ示す。

なお、図1A～図1C、及び図2A～図2Cにおける「f (ls) %」は、散乱強度分布を表す。右側の縦軸（第2軸）は、散乱強度分布の積算値を表す。

図1A～図1C、図2A～図2Cに示すとおり、粒径分布を比較しても合成例2の方が大きい粒径の分布が著しく少ないことが確認された。

[0143] [表1]

サンプル		平均粒径 (nm)	多分散指数	ピーク数	3サンプルの 平均粒径の算術平均値 (nm)
合成例1	1st	158.8	0.319	3	158.1
	2nd	157.8	0.321	3	
	3rd	157.8	0.318	3	
合成例2	1st	9.3	0.185	2	9.1
	2nd	9.0	0.225	2	
	3rd	9.1	0.212	2	

[0144] <Etching defect評価>

Etching defect評価は次のように実施した。前記比較例1及び実施例1で得た各レジスト下層膜形成用組成物を、それぞれスピナーにより、Etching defect評価基板 (Poly Si:150nm/SiO₂:80nm/Si) 上に塗布した。

ホットプレート上で、205℃で1分間加熱し、レジスト下層膜（膜厚55nm）を形成した。

この膜にLam製Etching装置で、塩素系の混合ガスを用いEtchingを行った。その後、Defect 検査装置 (KLA-Tencor 社製：商品名 SP1-DLS) を用い、Etching後のDefect 数 (110nm up:81cm²当たり) を確認した。結果を表2に示

した。

[0145] 表2に示すとおり、実施例1のサンプルの場合、比較例1のサンプルと比較して、Cone defect数（微小な粒状のエッチング残渣の数）が少なくなることが確認された。

[0146] [表2]

	Cone defect数
比較例1	2575
実施例1	463

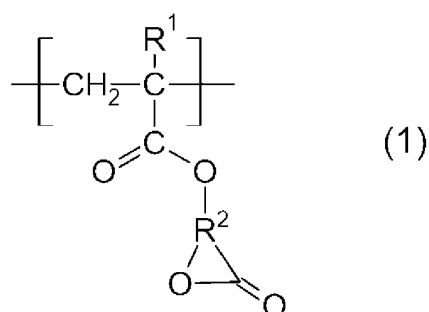
請求の範囲

〔請求項1〕 下記式（1）で表される繰り返し単位（1）及び前記繰り返し単位（1）以外の繰り返し単位（2）を有するポリマーと、溶剤とを含有し、

前記ポリマーを含むポリマー溶液における前記ポリマーの平均粒径が、50nm以下である、

レジスト下層膜形成用組成物。

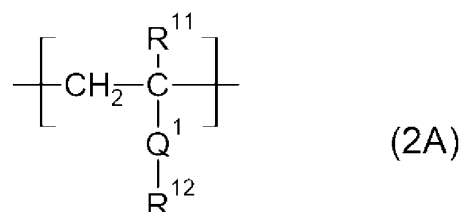
〔化1〕



（式（1）中、 R^1 は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、 R^2 は、炭素原子数3～6の3価の炭化水素基を表す。ただし、 R^2 を含むラクトン構造は、5員環又は6員環である。）

〔請求項2〕 前記繰り返し単位（2）が、下記式（2A）で表される繰り返し単位（2A）を含む、請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

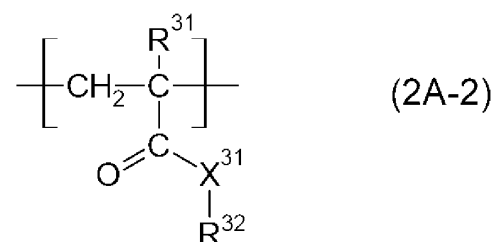
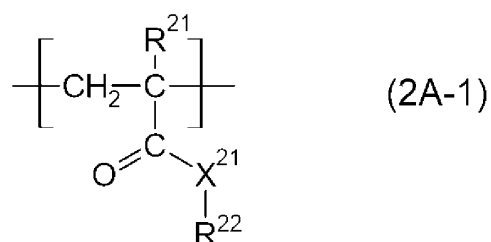
〔化2〕



（式（2A）中、 R^{11} は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、 Q^1 は、単結合、又は2価の連結基を表し、 R^{12} は、水素原子、又は1価の有機基を表す。）

[請求項3] 前記繰り返し単位（2）が、下記式（2A-1）で表される繰り返し単位（2A-1）及び下記式（2A-2）で表される繰り返し単位（2A-2）を含む、請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[化3]



（式（2A-1）中、 X^{21} は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{N}(-\text{R})-$ （ R は、水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。）を表す。 R^{21} は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、 R^{22} は、置換若しくは非置換の炭素原子数1～10のアルキル基を表す。）

式（2A-2）中、 X^{31} は、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{N}(-\text{R})-$ （ R は、水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表す。）を表す。 R^{31} は、水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、 R^{32} は、置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換の炭素環式芳香族基、又は置換若しくは非置換のヘテロ環式芳香族基を表す。）

[請求項4] 前記ポリマーにおいて、全繰り返し単位に対する前記繰り返し単位（1）の重量割合が、1～75重量%であり、
前記ポリマーにおいて、全繰り返し単位に対する前記繰り返し単位（2A-1）及び前記繰り返し単位（2A-2）の合計の重量割合が

、25～99重量%である、

請求項3に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項5] 前記ポリマーの重量平均分子量が、50,000以下である、請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項6] 更に、架橋剤を含有する、請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項7] 更に、硬化触媒を含有する、請求項1に記載のレジスト下層膜形成用組成物。

[請求項8] 請求項1から7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9] 半導体基板と、
請求項8に記載のレジスト下層膜と、
を備える半導体加工用基板。

[請求項10] 半導体基板の上に、請求項1から7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11] 半導体基板の上に、請求項1から7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。