

(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
2012 年 12 月 13 日(13.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/169580 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/40 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/064668
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 7 日(07.06.2012)
- (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 2011-129715 2011 年 6 月 10 日(10.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 坂本 力丸 (SAKAMOTO, Rikimaru) [JP/JP]; 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP). 何 邦慶 (HO, BangChing) [—/JP]; 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP).
- (74) 代理人: 萼 経夫, 外 (HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2

番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 Tokyo (JP).

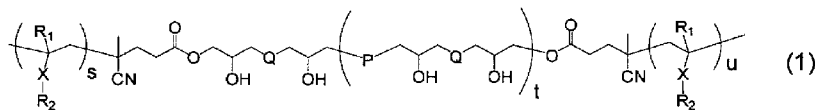
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: BLOCK COPOLYMER AND RESIST UNDERLAYER FILM-FORMING COMPOSITION

(54) 発明の名称: ブロック共重合体とレジスト下層膜形成組成物



(57) Abstract: [Problem] To provide a novel block copolymer, a method for producing the same, and a lithographic resist underlayer film-forming composition using the block copolymer. [Solution] A block copolymer having a structure represented by formula (1), where P and Q each independently represent a divalent organic group between two carbon atoms; s, t, and u each independently represent an integer 10 or higher; the two R₁s each independently represent a hydrogen atom or methyl group; the two R₂s each independently represent a hydrogen atom, phenyl group, benzyl group, naphthyl group, anthracenyl group, C₁₋₁₃ alkyl group, or a group including a lactone ring, at least one hydrogen atom of the phenyl group, naphthyl group, anthracenyl group, or alkyl group being optionally substituted by a hydroxyl group, C₁₋₁₃ alkoxy group, or halogen atom; and the two X's each independently represent an ester bond, an amide bond, or a single bond.

(57) 要約: 【課題】 新規なブロック共重合体、その製造方法、及び当該ブロック共重合体を用いたリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物を提供することを目的とする。【解決手段】 下記式(1)で表される構造を有するブロック共重合体。(式中、P及びQはそれぞれ独立に2つの炭素原子間の二価の有機基を表し、s、t及びuはそれぞれ独立に10以上の整数を表し、2つのR₁はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、2つのR₂はそれぞれ独立に水素原子、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基、アントラセニル基、炭素原子数1乃至13のアルキル基、又はラクトン環を含む基を表し、前記フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基及びアルキル基は少なくとも1つの水素原子がヒドロキシ基、炭素原子数1乃至13のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよく、2つのXはそれぞれ独立にエステル結合、アミド結合又は単結合を表す。)

明 細 書

発明の名称：ブロック共重合体とレジスト下層膜形成組成物

技術分野

[0001] 本発明は、新規なブロック共重合体、その製造方法、及び該ブロック共重合体を用いたリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来から半導体装置の製造において、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 i 線（波長 365 nm）、KrF エキシマレーザー（波長 248 nm）から ArF エキシマレーザー（波長 193 nm）へと短波長化されている。これに伴い、活性光線の半導体基板からの乱反射や定在波の影響が大きな問題となった。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反射防止膜（Bottom Anti-Reflective Coating：BARC）を設ける方法が広く検討されている。当該反射防止膜はレジスト下層膜とも称する。かかる反射防止膜（レジスト下層膜）を形成するための組成物の成分として、吸光基を有するポリマーについて数多くの検討が行われている。例えば、特許文献 1 には、アクリル系ポリマーを含む反射防止膜形成組成物が開示されており、特許文献 2 には 2 官能ジグリシジルエステル化合物と 2，4-ジヒドロキシ安息香酸との重合反応によって得られる線状ポリマーを含むレジスト下層膜形成組成物が開示されている。

[0003] 一方、さらなる微細加工技術である、EUV（極端紫外線の略称、波長 1

3. 5 nm) 露光を採用したリソグラフィーでは基板からの反射はないものの、パターン微細化に伴いレジストパターン側壁のラフネスが問題となるため、矩形性の高いレジストパターン形状を形成するためのレジスト下層膜に関して多くの検討が行われている。EUV、電子線等の高エネルギー線露光用レジスト下層膜を形成する材料として、アウトガス発生が低減されたレジスト下層膜形成組成物が開示されている（特許文献3）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2003/017002号

特許文献2：国際公開第2009/057458号

特許文献3：国際公開第2010/061774号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述のレジスト下層膜に要求される特性としては、例えば、レジスト溶剤に不溶であること、塗布時又はその後に行われるベーク時にレジスト下層膜から上層のレジストへの低分子物質の拡散が生じないこと、裾引き等のない形状のレジストパターンが形成できること、レジストとの密着性に優れること、レジストに比べて大きなドライエッチング速度を有することが挙げられる。

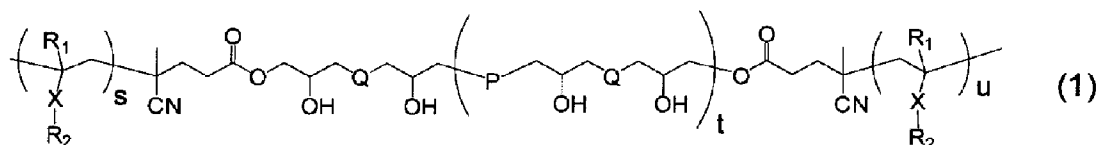
[0006] 本発明は、レジスト膜との密着性が高く、レジストの薄膜化に対応してレジスト下層膜が薄膜でも良好な（矩形形状の）レジストパターンを形成できるレジスト下層膜形成組成物に用いられるブロック共重合体を得ることを目的とする。本発明のブロック共重合体を含むレジスト下層膜形成組成物は、形成されるレジスト下層膜がその上に塗布されるレジストの溶剤に不溶であること、及び形成されるレジスト下層膜とレジスト膜との間にインターミキシングがないことが条件である。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の第1の態様は、

下記式(1)で表される構造を有するブロック共重合体である。

[化1]

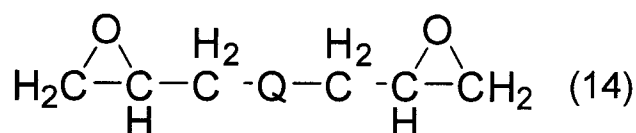
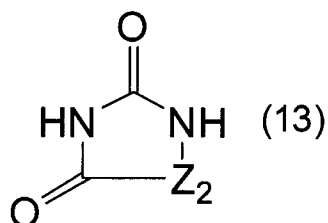
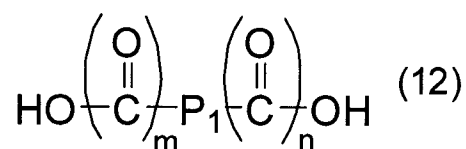


[式中、P及びQはそれぞれ独立に二価の有機基を表し、s、t及びuはそれぞれ独立に10以上の整数を表し、2つの R_1 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、2つの R_2 はそれぞれ独立に水素原子、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基、アントラセニル基、炭素原子数1乃至13のアルキル基、又はラクトン環を含む基を表し、前記フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基及びアルキル基は少なくとも1つの水素原子がヒドロキシ基、炭素原子数1乃至13のアルコキシ基、又はハロゲン原子（例えばF、Cl、Br、I）で置換されていてもよく、2つのXはそれぞれ独立にエステル結合、アミド結合又は単結合を表す。]

[0008] 本発明の第2の態様は、

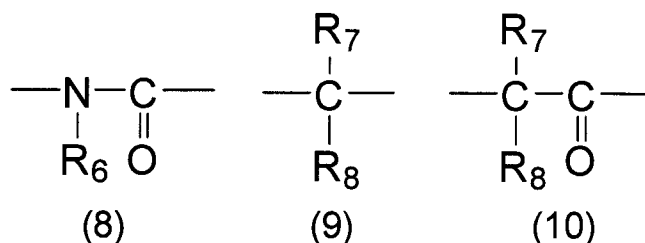
4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、下記式(12)又は式(13)、及び式(14)：

[化2]



{式中、 m 及び n はそれぞれ独立に0又は1を表し、 P_1 及び Q はそれぞれ独立に二価の有機基を表し、 Z_2 は下記式(8)、式(9)又は式(10)：

[化3]



(式中、 R_6 は炭素原子数1乃至6のアルキル基又は炭素原子数2乃至6のアルケニル基を表し、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1乃至6のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基又はフェニル基を表す。)

で表される二価の基であって、前記 Z_2 が前記式(8)又は式(10)で表される二価の基である場合、該式(8)及び式(10)の一部を構成するカルボニル基は前記式(13)の窒素原子と結合する。}

で表される化合物、並びに少なくとも1種のラジカル重合性モノマーを、触媒の存在下、同一反応系で重合反応させる、本発明の第1の態様のブロック共重合体の製造方法である。

[0009] 本発明の第3の態様は、

本発明の第1の態様のブロック共重合体、架橋剤及び溶剤を含むリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物である。

発明の効果

[0010] 本発明のブロック共重合体は、レジスト下層膜形成組成物に用いることで、レジスト下層膜の上層に設けられるレジスト膜との密着性に優れ、パターン剥れやパターン消失のない良好なレジストパターンを形成することができる。さらに、本発明のブロック共重合体を含むレジスト下層膜形成組成物は、2種のポリマーをブレンドしたレジスト下層膜形成組成物を用いるよりも、基板上への塗布性が良く、得られる膜の均一性が高いことが期待される。

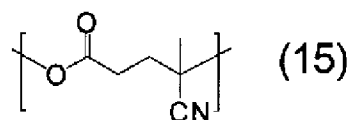
2種のポリマーをブレンドした組成物から膜を作製する場合は、表面エネルギーの低いポリマーが膜表面へ偏析することから、段差（凹凸）のある基板上に該組成物を塗布した際には、段差（凹凸）の上部（凸部）と下部（凹部）で膜物性に差が生じる。即ち、段差（凹凸）の上部（凸部）では下部（凹部）よりも膜厚が薄くなるため、表面偏析するポリマー成分の量が少なくなることが考えられる。これに対して、表面エネルギーの互いに異なるポリマーでも、該ポリマー同士で化学結合したブロック共重合体を用いることにより、膜厚に依存せずに一定の膜組成を得ることが可能となる。

発明を実施するための形態

[0011] [ポリマー]

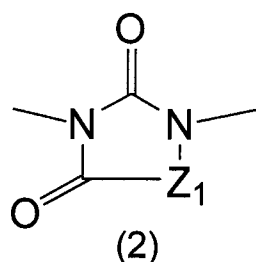
本発明のブロック共重合体は、下記式（15）で表される連結基を介して、2種のポリマー（又はオリゴマー）構造が連結した前記式（1）で表される構造を有する。ここで、2種のポリマー構造としては、ラジカル重合性モノマーが重合したポリマー（例えば、アクリル系ポリマー、スチレン系ポリマー）とポリエステルが挙げられる。前記式（1）において、s、t及びuはポリマー構造の繰返し数を表し、上限は特に限定されないが、例えば10,000である。本発明のブロック共重合体の末端は、水素原子であると推定される。

[化4]



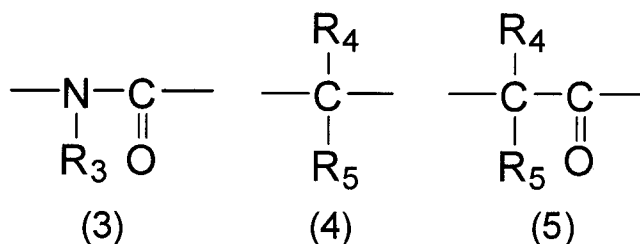
[0012] 前記式（1）において、二価の有機基を表すQは、例えば下記式（2）：

[化5]



{式中、 Z_1 は下記式(3)、式(4)又は式(5)：

[化6]



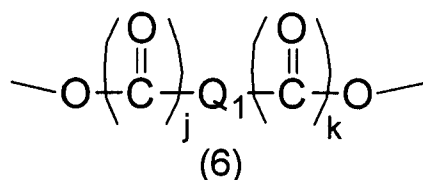
(式中、 R_3 は炭素原子数1乃至6のアルキル基又は炭素原子数2乃至6のアルケニル基を表し、 R_4 及び R_5 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1乃至6のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基又はフェニル基を表す。)

で表される二価の基であって、前記 Z_1 が前記式(3)又は式(5)で表される二価の基である場合、該式(3)及び式(5)の一部を構成するカルボニル基は前記式(2)の窒素原子と結合する。}

で表される。

[0013] 前記式(1)において、二価の有機基を表すQは、上記式(2)に代えて下記式(6)：

[化7]

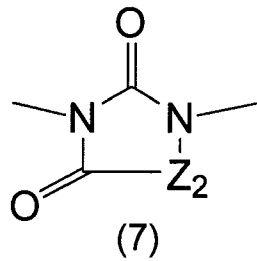


(式中、 j 及び k はそれぞれ独立に0又は1を表し、 Q_1 は炭素原子数1乃至10のアルキレン基、炭素原子数3乃至10の脂環式炭化水素環を主鎖に有する二価の基、フェニレン基、ナフチレン基又はアントリレン基を表す。)

で表されてもよい。

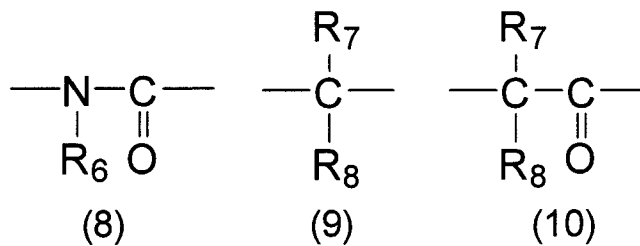
[0014] 前記式(1)において、Qと同様に二価の有機基を表すPは、例えば下記式(7)：

[化8]



{式中、 Z_2 は下記式(8)、式(9)又は式(10)：

[化9]



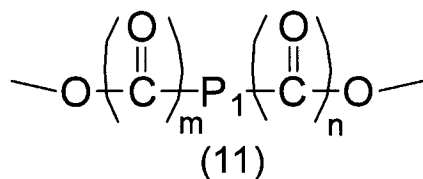
(式中、 R_6 は炭素原子数1乃至6のアルキル基又は炭素原子数2乃至6のアルケニル基を表し、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1乃至6のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基又はフェニル基を表す。)

で表される二価の基であって、前記 Z_2 が前記式(8)又は式(10)で表される二価の基である場合、該式(8)及び式(10)の一部を構成するカルボニル基は前記式(7)の窒素原子と結合する。}

で表される。

[0015] 前記式(1)において、二価の有機基を表すPは、上記式(7)に代えて下記式(11)：

[化10]



(式中、 m 及び n はそれぞれ独立に0又は1を表し、 P_1 は二価の有機基を表す。)

で表されてもよい。

前記 P_1 は、例えば、炭素原子数1乃至10のアルキレン基、炭素原子数2乃至6のアルケニレン基、スルフィド構造もしくはジスルフィド構造を有する炭素原子数2乃至10のアルキレン基、炭素原子数3乃至10の脂環式炭化水素環を主鎖に有する二価の基、フェニレン基、ナフチレン基又はアントリレン基を表し、前記フェニレン基、ナフチレン基及びアントリレン基は少なくとも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。

[0016] さらに前記式(1)において、 X で表されるエステル結合、アミド結合はそれぞれ、 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ で表され、これらの一部を構成するカルボニル基は前記式(1)で表される構造の主鎖と結合する。 X が単結合を表す場合、式(1)の R_2 は前記式(1)で表される構造の主鎖と直接結合する。

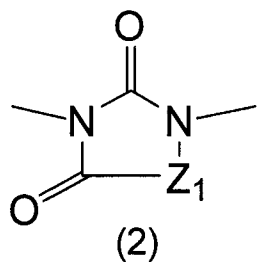
[0017] 本発明のブロック共重合体は、前述のように、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、前記式(12)又は式(13)、及び式(14)で表される化合物、並びに少なくとも1種のラジカル重合性モノマーを、触媒の存在下、同一反応系で重合反応させて得られる。上記4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)は、エポキシ基と反応するカルボキシル基を有するラジカル開始剤として本発明に好適に用いられ、重合反応に使用する前記式(12)又は式(13)、及び式(14)で表される化合物の総量に対して、例えば0.5モル%乃至10モル%の範囲から適量を用いることができる。

[0018] 前記式(12)において二価の有機基を表す P_1 は、例えば、炭素原子数1乃至10のアルキレン基、炭素原子数2乃至6のアルケニレン基、スルフィド構造もしくはジスルフィド構造を有する炭素原子数2乃至10のアルキレン基、炭素原子数3乃至10の脂環式炭化水素環を主鎖に有する二価の基、フェニレン基、ナフチレン基又はアントリレン基を表し、前記フェニレン基、ナフチレン基及びアントリレン基は少なくとも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。

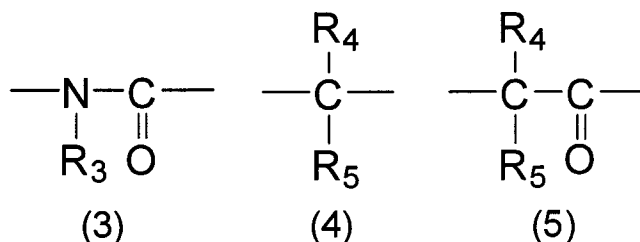
[0019] 前記式(14)において二価の有機基を表すQは、例えば下記式(2)：

[化11]



{式中、Z₁は下記式(3)、式(4)又は式(5)：

[化12]

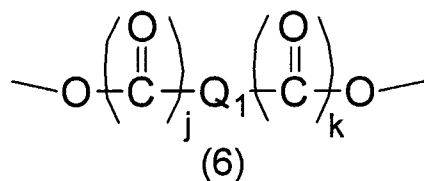


(式中、R₃は炭素原子数1乃至6のアルキル基又は炭素原子数2乃至6のアルケニル基を表し、R₄及びR₅はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1乃至6のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基又はフェニル基を表す。)

で表される。

[0020] 前記式(14)において二価の有機基を表すQは、上記式(2)に代えて下記式(6)：

[化13]

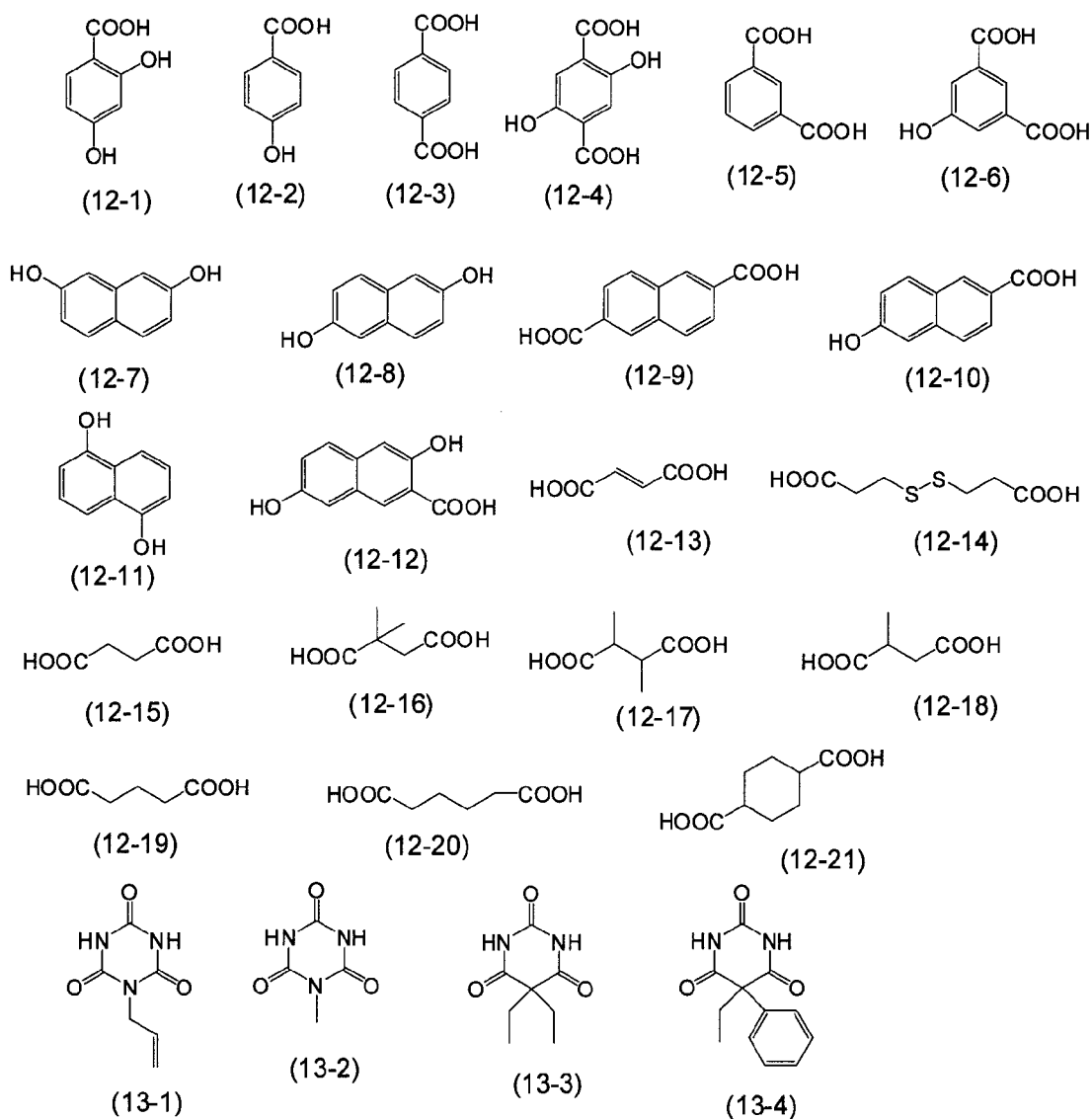


(式中、j及びkはそれぞれ独立に0又は1を表し、Q₁は炭素原子数1乃至10のアルキレン基、炭素原子数3乃至10の脂環式炭化水素環を主鎖に有

する二価の基、フェニレン基、ナフチレン基又はアントリレン基を表す。) で表されてもよい。

[0021] 前記式(12)及び式(13)で表される化合物の具体例を下記式(12-1)乃至式(12-21)及び式(13-1)乃至式(13-4)に示す。前記式(12)及び式(13)で表される化合物は、重合反応に使用する前記式(14)で表される化合物に対して、例えば40モル%乃至49.5モル%の範囲から適量を用いることができる。

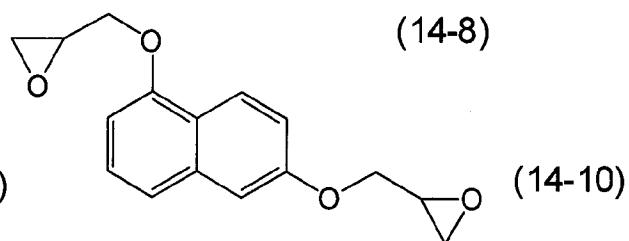
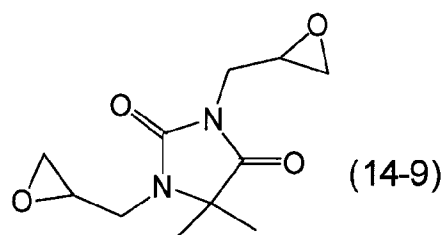
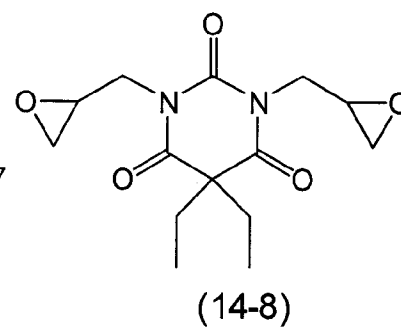
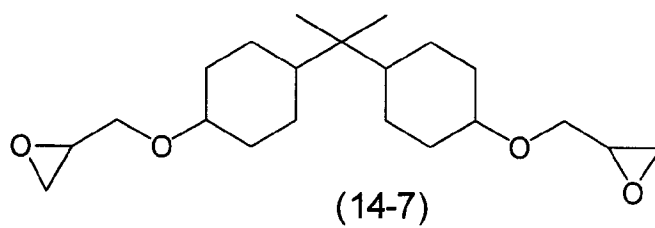
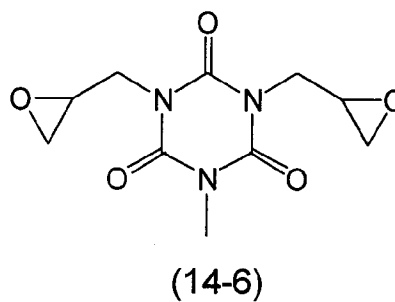
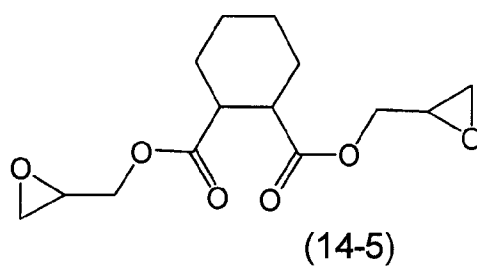
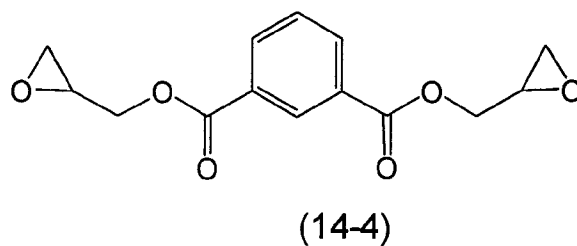
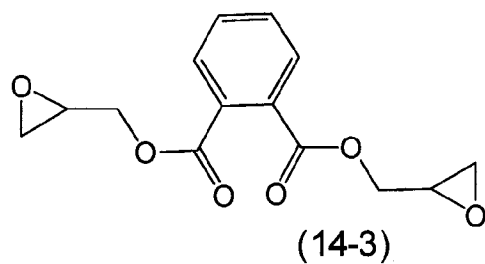
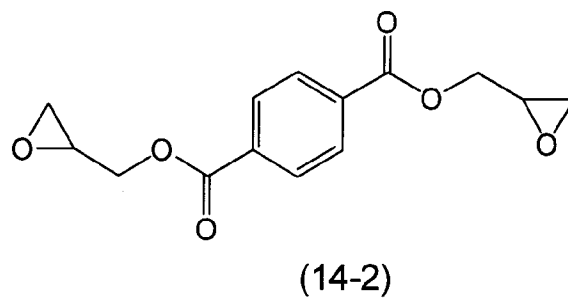
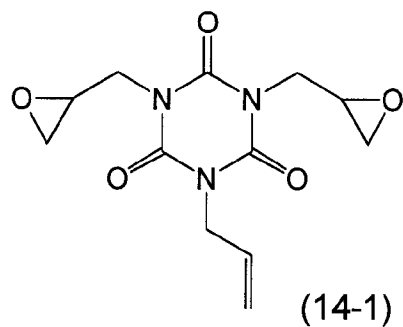
[化14]



[0022] 前記式(14)で表される化合物の具体例を下記式(14-1)乃至式(

14-10) に示す。

[化15]



[0023] 前記ラジカル重合性モノマーとしては、例えば、メチルメタクリレート、

エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、 γ -ブチロラクトンメタクリレート、ベンジルメタクリレート、p-tert-ブトキシスチレン、p-アセトキシスチレン、p-エトキシエチルスチレン、スチレン、アントラセンメチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、ヒドロキシアダマンチルメタクリレート、ノルボルネンラクトンメタクリレート、エチルアダマンチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、 γ -ブチロラクトンアクリレート、ベンジルアクリレート、アントラセンメチルアクリレート、フェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、ナフチルアクリレート、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなアクリル化合物、メタクリル化合物又はビニル基を有する化合物を挙げることができる。これらラジカル重合性モノマーの例から、1種又は2種以上を選択し、重合反応に使用する前記式(12)又は式(13)、及び式(14)で表される化合物の総量に対して、例えば3質量%乃至200質量%の範囲から適量を用いることができる。

[0024] 重合反応させる際に用いる触媒とは、前記式(14)で表される化合物のエポキシ基を活性化させるものであり、例えば、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイドなどの第4級ホスホニウム塩、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリドなどの第4級アンモニウム塩が挙げられる。前記触媒は、使用する前記式(14)で表される化合物に対して、例えば1.0モル%乃至10モル%の範囲から適量を用いることができる。重合反応させる温度及び時間は、例えば60℃乃至140℃、1時間乃至48時間の範囲から、最適な条件を選択することができる。

[0025] 本発明のブロック共重合体を含むリソグラフィー用レジスト下層膜形成組

成物に対する当該ブロック共重合体の含有割合は、例えば0.01質量%乃至30.0質量%の範囲から選択することができる。また、後述する溶剤を除いた成分を固形分と定義すると、その固形分は前記ブロック共重合体、架橋剤、及びその他必要に応じて添加される後述する添加剤を含む。

[0026] [架橋剤]

本発明のブロック共重合体を含むリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物に含まれる架橋剤としては、特に制限はないが、少なくとも二つの架橋形成置換基を有する架橋性化合物が好ましく用いられる。当該架橋剤としては、例えば、メチロール基、メトキシメチル基といった架橋形成置換基を有するメラミン系化合物、置換尿素系化合物、エポキシ基を含有するポリマー系化合物が挙げられる。好ましくは、メチロール基又はアルコキシメチル基で置換された窒素原子を2乃至4つ有する含窒素化合物である。前記架橋剤の含有割合は、前記ブロック共重合体の含有量に対し、例えば5質量%乃至40質量%の範囲から選択することができる。

[0027] [架橋触媒]

架橋反応を促進させるために、本発明のブロック共重合体を含むリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物は、さらに架橋触媒を含むことができる。そのような架橋触媒としては、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、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使用できる。これら架橋触媒は、1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。上記架橋触媒が使用される場合、当該架橋触媒の含有量は、前記架橋剤の含有量に対し、例えば1質量%乃至20質量%の範囲から選択することができる。

[0028] 本発明のブロック共重合体を含むリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物に含まれる溶剤としては、前記ブロック共重合体を溶解することができる

れば特に制限されない。そのような溶剤として、例えば、エチ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、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プロピルエーテル、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、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、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、乳酸ブチルが挙げられる。これらの有機溶剤は単独で、又は2種以上の組合せで使用される。上記溶剤の中で、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、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。

[0029] 本発明のブロック共重合体を含むリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物には、必要に応じて界面活性剤などの各種添加剤を、本発明の効果を損なわない限りにおいてさらに含ませてもよい。

[0030] 上記界面活性剤を含む場合、その具体例としては、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ールエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシブ

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〔登録商標〕E F 3 0 1、同E F 3 0 3、同E F 3 5 2（三菱マテリアル電子化成（株）（旧（株）ジェムコ）製）、メガファック〔登録商標〕F 1 7 1、同F 1 7 3、同R 3 0（D I C（株）製）、フロラードF C 4 3 0、同F C 4 3 1（住友スリーエム（株）製）、アサヒガード〔登録商標〕A G 7 1 0、サーフロン〔登録商標〕S - 3 8 2、同S C 1 0 1、同S C 1 0 2、同S C 1 0 3、同S C 1 0 4、同S C 1 0 5、同S C 1 0 6（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーK P 3 4 1（信越化学工業（株）製）を挙げることができる。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。

[0031] 上記界面活性剤が使用される場合、当該界面活性剤の含有量は、前記ブロック共重合体の含有量に対し、例えば0.01質量%乃至5質量%の範囲から選択することができる。

実施例

[0032] 以下、本発明について合成例及び実施例を挙げて詳述するが、本発明は下記記載に何ら限定されるものではない。

[0033] 下記合成例1乃至合成例8に示す重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、本明細書ではGPCと略称する。）による測定結果に基づく。測定には東ソー（株）製GPC装置を用い、測定条件は下記のとおりである。

GPCカラム：Shodex〔登録商標〕・Asahipak〔登録商標〕

(昭和電工(株))

カラム温度：40℃

溶媒：N，N-ジメチルホルムアミド(DMF)

流量：0.6 mL/分

標準試料：ポリスチレン(東ソー(株))

ディテクター：RI

[0034] <合成例1：(MADG-2, 4DHBA/MMA)>

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸(以下MADGと略称、四国化成工業(株)製)10.00g、2,4-ジヒドロキシ安息香酸(以下、2,4DHBAと略称)5.29g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド0.67g、メチルメタクリレート(以下、MMAと略称)3.06g及び4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)0.51gをプロピレングリコールモノメチルエーテル65.85gに溶解させた後、100℃で12時間反応させ高分子化合物の溶液を得た。得られた溶液中の高分子化合物のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は10,300であった。

[0035] <合成例2：(MADG-2, 4DHBA/TFEMA)>

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸(四国化成工業(株)製)10.00g、2,4-ジヒドロキシ安息香酸5.29g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド0.67g、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート(以下、TFEMAと略称)3.06g及び4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)0.51gをプロピレングリコールモノメチルエーテル65.85gに溶解させた後、100℃で12時間反応させ高分子化合物の溶液を得た。得られた溶液中の高分子化合物のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は7,500であった。

[0036] <合成例3：(MADG-2, 4DHBA/HPMA-GBLMA)>

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸(四国化成工業(株)製)10.00g、2,4-ジヒドロキシ安息香酸5.29g、エチルトリフェニルホ

スホニウムブロマイド 0.67 g、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート（以下、HPMAと略称）1.53 g、 γ -ブチロラクトンメタクリレート（以下、GBLMAと略称）1.53 g及び4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）0.51 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル 65.85 gに溶解させた後、100℃で12時間反応させ高分子化合物の溶液を得た。得られた溶液中の高分子化合物のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は9,100であった。

[0037] <合成例4：（MADG-2,4DHBA/BMA-HPMA-GBLMA）>

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸（四国化成工業（株）製）10.00 g、2,4-ジヒドロキシ安息香酸 5.29 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド 0.67 g、ベンジルメタクリレート（以下、BMAと略称）1.02 g、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 1.02 g、 γ -ブチロラクトンメタクリレート 1.02 g及び4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）0.51 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル 65.85 gに溶解させた後、100℃で12時間反応させ高分子化合物の溶液を得た。得られた溶液中の高分子化合物のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は10,300であった。

[0038] <合成例5：（MADG-2,4DHBA/BMA-HPMA-GBLMA）>

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸（四国化成工業（株）製）10.00 g、2,4-ジヒドロキシ安息香酸 5.29 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド 0.67 g、ベンジルメタクリレート 2.04 g、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 2.04 g、 γ -ブチロラクトンメタクリレート 2.04 g及び4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）0.51 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル 65.85 gに溶解させた後、100℃で12時間反応させ高分子化合物の溶液を得た。得られた溶液中の高分子化合物のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて

重量平均分子量は10,300であった。

[0039] <合成例6：(MMDG-FA/PTBS-HPMA-GBLMA)>

モノメチルジグリシジルイソシアヌル酸（以下MMDGと略称、（四国化成工業（株）製）8.00g、フマル酸（以下、FAと略称）3.49g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド0.59g、p-tert-ブトキシスチレン（以下、PTBSと略称）0.69g、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート0.92g、 γ -ブチロラクトンメタクリレート0.69g及び4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）0.44gをプロピレングリコールモノメチルエーテル50.10gに溶解させた後、100℃で12時間反応させ高分子化合物の溶液を得た。得られた溶液中の高分子化合物のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は14,300であった。

[0040] <合成例7：(MMDG-FA/PTBS-HPMA-GBLMA)>

モノメチルジグリシジルイソシアヌル酸（四国化成工業（株）製）8.00g、フマル酸3.49g、及びエチルトリフェニルホスホニウムブロマイド0.59g、p-tert-ブトキシスチレン1.38g、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート1.84g、 γ -ブチロラクトンメタクリレート1.38g及び4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）0.44gをプロピレングリコールモノメチルエーテル50.10gに溶解させた後、100℃で12時間反応させ高分子化合物の溶液を得た。得られた溶液中の高分子化合物のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は29,600であった。

[0041] <合成例8：(MADG-2,4DHBA)>

モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸（四国化成工業（株）製）15.00g、2,4-ジヒドロキシ安息香酸8.46g、及びエチルトリフェニルホスホニウムブロマイド1.02gをプロピレングリコールモノメチルエーテル57.12gに溶解させた後、130℃で24時間反応させ高分子化合物の溶液を得た。得られた溶液中の高分子化合物のGPC分析を行ったと

ころ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は9, 200であった。

[0042] <実施例1>

上記合成例1で得られたポリマー2gを含有する溶液10g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）製、商品名：POWDERLINK〔登録商標〕1174）0.5g及びピリジニウム－p－トルエンスルホネート0.05gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル35.4g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18.6gに溶解させ溶液とした。その後、孔径0.10μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、更に、孔径0.05μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0043] <実施例2>

上記合成例2で得られたポリマー2gを含有する溶液10g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）製、商品名：POWDERLINK〔登録商標〕1174）0.5g及びピリジニウム－p－トルエンスルホネート0.05gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル35.4g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18.6gに溶解させ溶液とした。その後、孔径0.10μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、更に、孔径0.05μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0044] <実施例3>

上記合成例3で得られたポリマー2gを含有する溶液10g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）製、商品名：POWDERLINK〔登録商標〕1174）0.5g及びピリジニウム－p－トルエンスルホネート0.05gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル35.4g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18.6gに溶解させ溶液とした。その後、孔径0.1

0 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、更に、孔径0.05 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0045] <実施例4>

上記合成例4で得られたポリマー2gを含有する溶液10g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）製、商品名：POWDERLINK〔登録商標〕1174）0.5g及びピリジニウム－p－トルエンスルホネート0.03gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル34.5g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18.2gに溶解させ溶液とした。その後、孔径0.10 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、更に、孔径0.05 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0046] <実施例5>

上記合成例5で得られたポリマー2gを含有する溶液10g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）製、商品名：POWDERLINK〔登録商標〕1174）0.5g及びピリジニウム－p－トルエンスルホネート0.03gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル34.5g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18.2gに溶解させ溶液とした。その後、孔径0.10 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、更に、孔径0.05 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0047] <実施例6>

上記合成例6で得られたポリマー2gを含有する溶液10g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）製、商品名：POWDERLINK〔登録商標〕1174）0.5g及びピリジニウム－p－トルエンスルホネート0.03gを混合し、プロピレングリ

コールモノメチルエーテル 3.4 g 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 18.2 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径 0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、更に、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物を調製した。

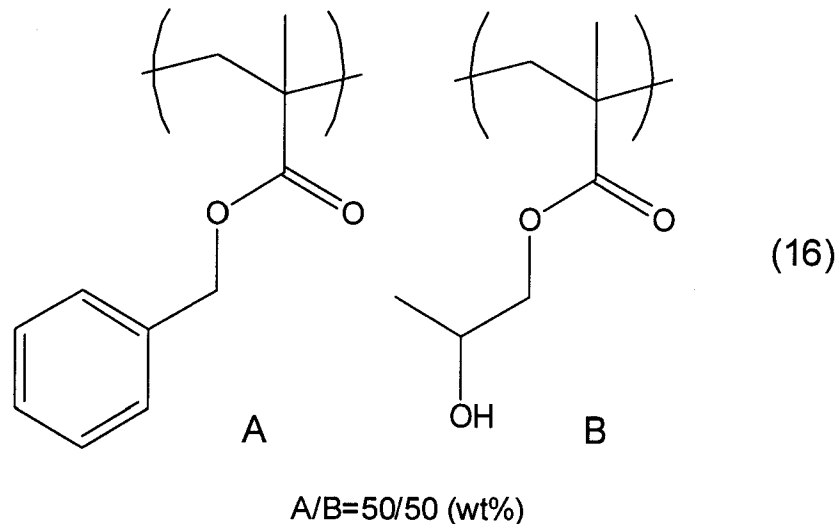
[0048] <実施例 7>

上記合成例 7 で得られたポリマー 2 g を含有する溶液 10 g 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）製、商品名：POWDERLINK〔登録商標〕1174）0.5 g 及びピリジニウム－p－トルエンスルホネート 0.03 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 3.4 g 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 18.2 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径 0.10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、更に、孔径 0.05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物を調製した。

[0049] <比較例 1>

下記式（16）で表される共重合体をポリマーとして含み、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）製、商品名：POWDERLINK〔登録商標〕1174）及びピリジニウム－p－トルエンスルホネートを含みレジスト下層膜形成組成物を用意した。

[化16]



[0050] <比較例 2>

ポリメチルメタクリレート（重量平均分子量 30,000）、0.4 g、上記合成例 8 で得られたポリマー 1.6 g、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）製、商品名：POWDER LINK〔登録商標〕1174）及びピリジニウム－p－トルエンスルホネートを含むレジスト下層膜形成組成物を用意した。

[0051] <比較例 3>

ポリ－2,2,2－トリフルオロエチルメタクリレート（重量平均分子量 30,000）0.4 g、合成例 8 で得られたポリマー 1.6 g、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）製、商品名：POWDER LINK〔登録商標〕1174）及びピリジニウム－p－トルエンスルホネートを含むレジスト下層膜形成組成物を用意した。

[0052] [レジスト溶剤への溶出試験]

本発明の実施例 1 乃至実施例 7 で調製したレジスト下層膜形成組成物を、スピナーを用いてシリコンウエハー上に塗布（スピンコート）し、ホットプレート上で、205℃で1分間加熱し、レジスト下層膜を形成した。このレジスト下層膜を、レジスト溶液の溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに浸漬し、その溶剤浸漬による膜厚変化がほとんどな

いことを確認した。一方、比較例 2 及び比較例 3 では、溶剤浸漬による膜厚変化が確認された。

[0053] 表 1 に、本発明のブロック共重合体を用いた実施例 1 及び実施例 2 のレジスト下層膜形成組成物から形成したレジスト下層膜と、2 種のポリマーをブレンドした比較例 2 及び比較例 3 のレジスト下層膜形成組成物から形成したレジスト下層膜との比較を記す。溶剤耐性の可否は、溶剤処理前後での膜厚差が 1.0 nm 以下の場合、レジスト下層膜として十分な溶剤耐性があるため良好とし、1.1 nm 以上の場合はリソグラフィー性能が悪化する要因となるため溶剤耐性は不良とした。

[0054] [表 1]

表 1

	初期膜厚 (nm)	溶剤処理後膜厚 (nm)	溶剤耐性
実施例 1	49.2	49.1	良好
実施例 2	47.8	47.7	良好
比較例 2	59.3	57.1	不良
比較例 3	54.7	50.6	不良

[0055] 比較例 2 及び比較例 3 で使用したメタクリレートポリマーは、架橋剤と反応することができる官能基（ヒドロキシ基など）を持たない。実施例 1 及び実施例 2 で使用したブロック共重合体は、メタクリレートポリマーがヒドロキシ基を有するポリエステルと化学結合をしているため、そのブロック共重合体中のポリエステル部位が架橋することで溶剤耐性が得られる。一方、2 種のポリマーをブレンドした比較例 2 及び比較例 3 のレジスト下層膜形成組成物から形成したレジスト下層膜の場合は、メタクリレートポリマーは架橋反応をすることができないため、溶剤浸漬により溶解し、膜厚変化が生じたと考えられる。即ち、本発明のブロック共重合体では、溶剤耐性を持たないメタクリレートポリマー部位を有していても、架橋部位を有するポリエステル部位をさらに有することで、レジスト下層膜に溶剤耐性を持たせることが可能となる。

[0056] [レジストとのインターミキシング試験]

本発明の実施例 1 乃至実施例 7 で調製したレジスト下層膜形成組成物を、それぞれスピナーを用いてシリコンウエハー上に塗布し、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0.10μm）を形成した。

[0057] このレジスト下層膜の上層に、市販のレジスト溶液（ダウ・ケミカル社製、商品名：UV113）を、スピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で、120℃で1分間加熱することによりレジスト膜を形成した。露光装置を用いて露光した後、露光後加熱（PEB：Post Exposure Bake）を115℃で1.5分間行った。そのレジスト膜を現像及びリンス処理した後、残ったレジスト下層膜の膜厚を測定し、実施例 1 乃至実施例 7 で調製されたレジスト下層膜形成組成物から得られたレジスト下層膜とレジスト膜とのインターミキシングが起こらないことを確認した。

[0058] [ドライエッチング速度の測定]

本発明の実施例 1 乃至実施例 7 で調製したレジスト下層膜形成組成物、及び比較例 1 で示したレジスト下層膜形成組成物を、それぞれスピナーを用いてシリコンウエハー上に塗布し、ホットプレート上で、205℃で1分間加熱し、レジスト下層膜を形成した。そして、日本サイエンティフィック社製、RIEシステムES401を用い、ドライエッチングガスとしてCF₄を使用した条件下でドライエッチング速度を測定した。

[0059] レジスト溶液（住友化学（株）製、商品名：PAR710）を、スピナーを用いてシリコンウエハー上に塗布し、前述と同様の方法によりレジスト膜を形成した。そして日本サイエンティフィック社製、RIEシステムES401を用い、ドライエッチングガスとしてCF₄を使用した条件下でドライエッチング速度を測定した。

[0060] 実施例 1 乃至実施例 7 及び比較例 1 の各レジスト下層膜形成組成物から得られた8種類のレジスト下層膜と、上記住友化学（株）製レジスト溶液から得られたレジスト膜のドライエッチング速度との比較を行った。レジスト膜のドライエッチング速度に対するレジスト下層膜のドライエッチング速度の

比（ドライエッチング速度の選択比）を表 2 に示す。

[0061] [光学パラメーター試験]

本発明の実施例 1 乃至実施例 7 で調製されたレジスト下層膜形成組成物、及び比較例 1 で示したレジスト下層膜形成組成物を、それぞれスピナーを用いてシリコンウエハー上に塗布し、ホットプレート上で、205℃で1分間加熱し、レジスト下層膜を形成した。得られた8種類のレジスト下層膜を分光エリプソメーター（J. A. Woollam社製、VUV-VASE VU-302）を用い、波長193nmでの屈折率（n 値）及び減衰係数（k 値）を測定した。測定結果を表 2 に示す。

[0062] [表2]

表 2

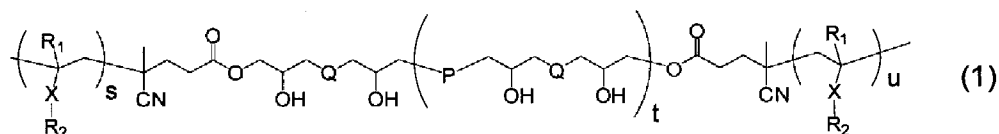
	屈折率 (n 値)	減衰係数 (k 値)	波長 (nm)	ドライエッチング 速度の選択比
実施例 1	1. 8 2	0. 2 8	1 9 3	1. 5 6
実施例 2	1. 8 0	0. 3 0	1 9 3	1. 6 1
実施例 3	1. 7 7	0. 2 8	1 9 3	1. 5 7
実施例 4	1. 7 8	0. 3 1	1 9 3	1. 5 5
実施例 5	1. 7 8	0. 3 1	1 9 3	1. 4 7
実施例 6	1. 7 7	0. 2 9	1 9 3	1. 9 9
実施例 7	1. 7 6	0. 2 9	1 9 3	1. 8 7
比較例 1	1. 8 4	0. 4 8	1 9 3	1. 1 0

[0063] 本発明の実施例 1 乃至実施例 7 で調製したレジスト下層膜形成組成物を用いて得られたレジスト下層膜は、レジスト膜に対して大きなドライエッチング速度の選択比を有し、しかも比較例 1 よりもドライエッチング速度の選択比が大きい。そのため、レジスト下層膜のドライエッチングによる除去に要する時間を短縮することができる。そして、レジスト下層膜のドライエッチングによる除去に伴い、そのレジスト下層膜上のレジスト膜の膜厚が減少する好ましくない現象を抑制することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される構造を有するブロック共重合体。

[化1]

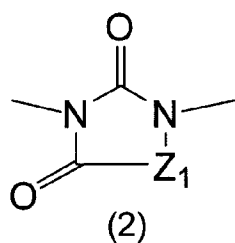


（式中、P及びQはそれぞれ独立に二価の有機基を表し、s、t及びuはそれぞれ独立に10以上の整数を表し、2つのR₁はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表し、2つのR₂はそれぞれ独立に水素原子、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基、アントラセニル基、炭素原子数1乃至13のアルキル基、又はラクトン環を含む基を表し、前記フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基及びアルキル基は少なくとも1つの水素原子がヒドロキシ基、炭素原子数1乃至13のアルコキシ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよく、2つのXはそれぞれ独立にエステル結合、アミド結合又は単結合を表す。）

[請求項2] 末端が水素原子である請求項1に記載のブロック共重合体。

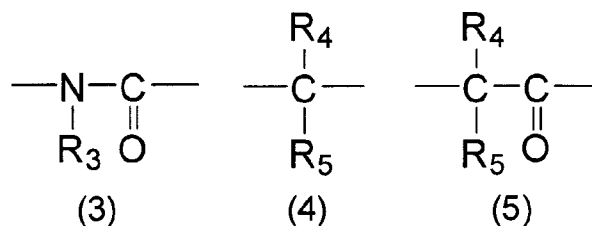
[請求項3] 前記式（１）において、Qは下記式（２）：

[化2]



{式中、Z₁は下記式（３）、式（４）又は式（５）：

[化3]



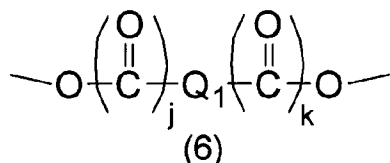
(式中、 R_3 は炭素原子数1乃至6のアルキル基又は炭素原子数2乃至6のアルケニル基を表し、 R_4 及び R_5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1乃至6のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基又はフェニル基を表す。)

で表される二価の基であって、前記 Z_1 が前記式(3)又は式(5)で表される二価の基である場合、該式(3)及び式(5)の一部を構成するカルボニル基は前記式(2)の窒素原子と結合する。}

で表される、請求項1又は請求項2に記載のブロック共重合体。

[請求項4] 前記式(1)において、 Q は下記式(6)：

[化4]

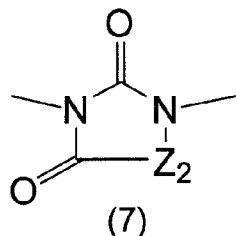


(式中、 j 及び k はそれぞれ独立に0又は1を表し、 Q_1 は炭素原子数1乃至10のアルキレン基、炭素原子数3乃至10の脂環式炭化水素環を主鎖に有する二価の基、フェニレン基、ナフチレン基又はアントリレン基を表す。)

で表される、請求項1又は請求項2に記載のブロック共重合体。

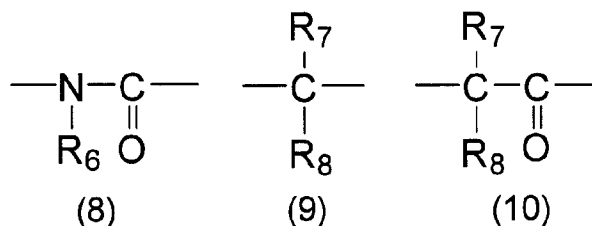
[請求項5] 前記式(1)において、 P は下記式(7)：

[化5]



{式中、 Z_2 は下記式(8)、式(9)又は式(10)：

[化6]



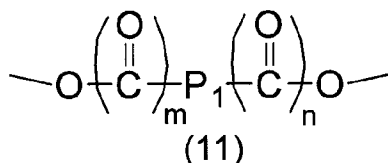
(式中、 R_6 は炭素原子数1乃至6のアルキル基又は炭素原子数2乃至6のアルケニル基を表し、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1乃至6のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基又はフェニル基を表す。)

で表される二価の基であって、前記 Z_2 が前記式(8)又は式(10)で表される二価の基である場合、該式(8)及び式(10)の一部を構成するカルボニル基は前記式(7)の窒素原子と結合する。}

で表される、請求項1乃至請求項4のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

[請求項6] 前記式(1)において、 P は下記式(11)：

[化7]



(式中、 m 及び n はそれぞれ独立に0又は1を表し、 P_1 は二価の有機基を表す。)

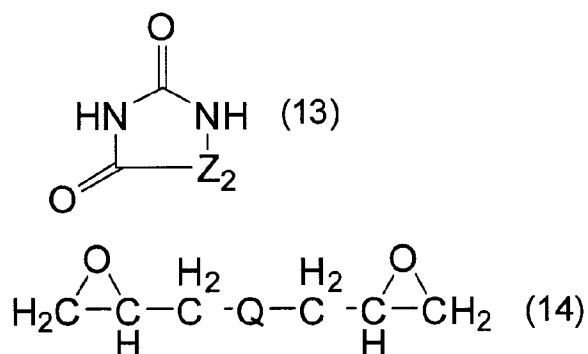
で表される、請求項1乃至請求項4のいずれか一項に記載のブロック共重合体。

[請求項7] 前記式(11)において、 P_1 は炭素原子数1乃至10のアルキレン基、炭素原子数2乃至6のアルケニレン基、スルフィド構造もしくはジスルフィド構造を有する炭素原子数2乃至10のアルキレン基、炭素原子数3乃至10の脂環式炭化水素環を主鎖に有する二価の基、

フェニレン基、ナフチレン基又はアントリレン基を表し、前記フェニレン基、ナフチレン基及びアントリレン基は少なくとも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、請求項6に記載のブロック共重合体。

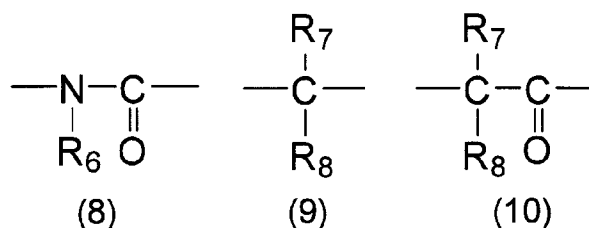
[請求項8] 4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、下記式(13)及び式(14) :

[化8]



{式中、Qは二価の有機基を表し、Z₂は下記式(8)、式(9)又は式(10) :

[化9]



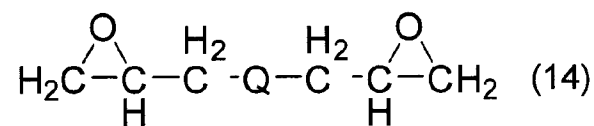
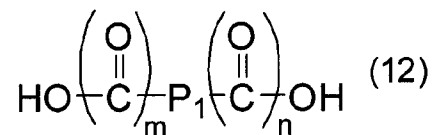
(式中、R₆は炭素原子数1乃至6のアルキル基又は炭素原子数2乃至6のアルケニル基を表し、R₇及びR₈はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1乃至6のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基又はフェニル基を表す。)

で表される二価の基であって、前記Z₂が前記式(8)又は式(10)で表される二価の基である場合、該式(8)及び式(10)の一部を構成するカルボニル基は前記式(13)の窒素原子と結合する。}

で表される化合物、並びに少なくとも１種のラジカル重合性モノマーを、触媒の存在下、同一反応系で重合反応させる、請求項５に記載のブロック共重合体の製造方法。

[請求項９] ４，４′－アゾビス（４－シアノ吉草酸）、下記式（１２）及び式（１４）：

[化１０]



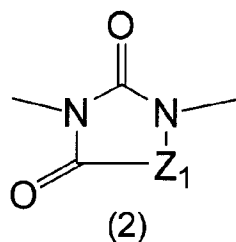
{式中、 m 及び n はそれぞれ独立に０又は１を表し、 P_1 及び Q はそれぞれ独立に二価の有機基を表す。}

で表される化合物、並びに少なくとも１種のラジカル重合性モノマーを、触媒の存在下、同一反応系で重合反応させる、請求項６に記載のブロック共重合体の製造方法。

[請求項１０] 前記式（１２）において、 P_1 は炭素原子数１乃至１０のアルキレン基、炭素原子数２乃至６のアルケニレン基、スルフィド構造もしくはジスルフィド構造を有する炭素原子数２乃至１０のアルキレン基、炭素原子数３乃至１０の脂環式炭化水素環を主鎖に有する二価の基、フェニレン基、ナフチレン基又はアントリレン基を表し、前記フェニレン基、ナフチレン基及びアントリレン基は少なくとも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、請求項９に記載のブロック共重合体の製造方法。

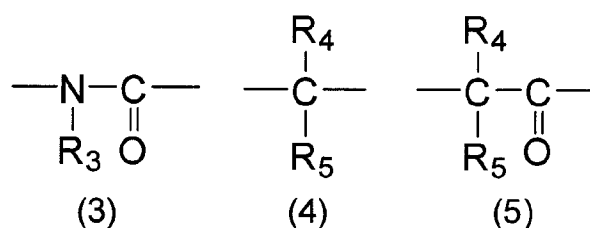
[請求項１１] 前記式（１４）において、 Q は下記式（２）：

[化11]



{式中、Z₁は下記式(3)、式(4)又は式(5)：

[化12]



(式中、R₃は炭素原子数1乃至6のアルキル基又は炭素原子数2乃至6のアルケニル基を表し、R₄及びR₅はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1乃至6のアルキル基、炭素原子数2乃至6のアルケニル基又はフェニル基を表す。)

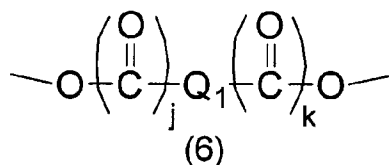
で表される二価の基であって、前記Z₁が前記式(3)又は式(5)で表される二価の基である場合、該式(3)及び式(5)の一部を構成するカルボニル基は前記式(2)の窒素原子と結合する。}

で表される、請求項8又は請求項9に記載のブロック共重合体の製造方法。

[請求項12]

前記式(14)において、Qは下記式(6)：

[化13]



(式中、j及びkはそれぞれ独立に0又は1を表し、Q₁は炭素原子数1乃至10のアルキレン基、炭素原子数3乃至10の脂環式炭化水

素環を主鎖に有する二価の基、フェニレン基、ナフチレン基又はアントリレン基を表す。)

で表される、請求項 8 又は請求項 9 に記載のブロック共重合体の製造方法。

[請求項13] 前記ラジカル重合性モノマーは、アクリル化合物、メタクリル化合物又はビニル基を有する化合物である、請求項 8 又は請求項 9 に記載のブロック共重合体の製造方法。

[請求項14] 請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか一項に記載のブロック共重合体、架橋剤及び溶剤を含むリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/40 (2006.01) i, G03F7/11 (2006.01) i, H01L21/027 (2006.01) i

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)

C08G59/00-59/72, G03F7/11, H01L21/027

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-99034 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 19 May 2011 (19.05.2011), claims; paragraphs [0026] to [0031], [0045] (Family: none)	1-14
A	WO 2009/104685 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 27 August 2009 (27.08.2009), claims; paragraphs [0023] to [0026], [0029] to [0032] & US 2011/0059404 A1 & EP 2251742 A1	1-14

☒ 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

"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
14 August, 2012 (14.08.12)

Date of mailing of the international search report
28 August, 2012 (28.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064668

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/115074 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 02 November 2006 (02.11.2006), claims; paragraphs [0013], [0016], [0025] & JP 4840609 B & US 2008/0268379 A1 & EP 1876495 A1	1-14
A	WO 2009/057458 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 07 May 2009 (07.05.2009), claims; paragraphs [0020] to [0023], [0028] to [0031] & US 2010/0221657 A1	1-14
A	JP 2004-212907 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 29 July 2004 (29.07.2004), claims; paragraphs [0044] to [0045], [0060] to [0061], [0077] to [0079] (Family: none)	1-14
A	JP 2004-51876 A (JSR Corp.), 19 February 2004 (19.02.2004), claims; paragraphs [0011] to [0013], [0020], [0048] to [0050], [0052], [0071] & CN 1458209 A	1-14
P, A	WO 2011/074494 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 23 June 2011 (23.06.2011), claims (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G59/40(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. C08G59/00-59/72, G03F7/11, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-99034 A (昭和電工株式会社) 2011.05.19, 特許請求の範囲, 【0026】 - 【0031】, 【0045】 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2009/104685 A1 (日産化学工業株式会社) 2009.08.27, 請求の範囲, [0023]-[0026], [0029]-[0032] & US 2011/0059404 A1 & EP 2251742 A1	1-14
A	WO 2006/115074 A1 (日産化学工業株式会社) 2006.11.02, 請求の範囲, [0013], [0016], [0025]	1-14

☒ 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、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、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

1 4 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 のぞみ

4 J

4 5 1 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 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
	& JP 4840609 B & US 2008/0268379 A1 & EP 1876495 A1	
A	WO 2009/057458 A1 (日産化学工業株式会社) 2009.05.07, 請求の範囲, [0020]-[0023], [0028]-[0031] & US 2010/0221657 A1	1-14
A	JP 2004-212907 A (日産化学工業株式会社) 2004.07.29, 特許請求の範囲, 【0044】 - 【0045】, 【0060】 - 【0061】, 【0077】 - 【0079】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2004-51876 A (J S R株式会社) 2004.02.19, 特許請求の範囲, 【0011】 - 【0013】, 【0020】, 【0048】 - 【0050】, 【0052】, 【0071】 & CN 1458209 A	1-14
P, A	WO 2011/074494 A1 (日産化学工業株式会社) 2011.06.23, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14