

(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
2017年11月2日(02.11.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/188263 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/11 (2006.01) C08G 12/26 (2006.01)
C08G 12/08 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/016406

(22) 国際出願日: 2017年4月25日(25.04.2017)

(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 2016-091528 2016年4月28日(28.04.2016) JP

(71) 出願人: 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: ▲徳 ▼永 光 (TOKUNAGA, Hikaru);
〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日
産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama
(JP). 大野 正司 (OHNO, Masashi); 〒2748507 千
葉県船橋市坪井西二丁目10番1号 日産化学

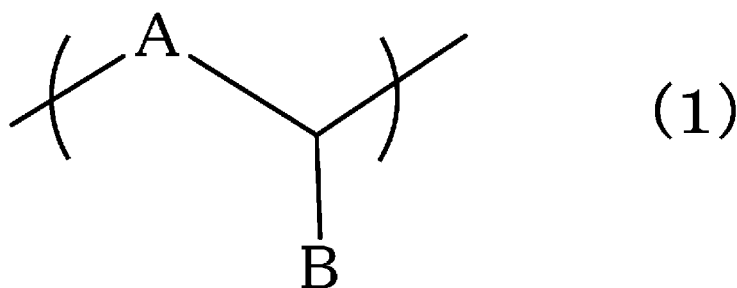
工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP). 坂
本 力丸 (SAKAMOTO, Rikimaru); 〒9392792 富
山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業
株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 橋
本 圭祐 (HASHIMOTO, Keisuke); 〒9392792 富
山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株
式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標
事務所 (HANABUSA PATENT & TRADEMARK
OFFICE); 〒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 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING RESIST UNDERLAYER FILM WITH IMPROVED FILM DENSITY

(54) 発明の名称: 膜密度が向上したレジスト下層膜を形成するための組成物



(57) Abstract: [Problem] To provide a resist underlayer film formation composition which is for forming a resist underlayer film that is high in film density, hardness, Young's modulus, and wiggling resistance (resistance of pattern to bending) and hence has high etching resistance. [Solution] A resist underlayer film formation composition including a novolak resin that has a repeating unit structure represented by the following formula (1). (In formula (1), group A and group B are organic groups which each have an aromatic ring, a fused aromatic ring, or a fused aromatic heterocycle and which have a structure in which two or more, same or different, mono- or divalent chemical groups selected from the group consisting of chemical groups (a) that cause an increase in mass upon oxidation, chemical groups (b) that form a crosslink upon heating, and chemical groups (c) that induce phase separation during curing have replaced hydrogen atoms on the ring(s) contained in the group A and/or the group B.) The composition further includes a crosslinking agent and an acid and/or acid generator. A production process is provided in which the resist underlayer film formation composition is applied to a semiconductor substrate and burned to obtain a resist underlayer film.

NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 【課題】 膜密度、硬度、ヤング率、Wiggling耐性(パターンの曲がり耐性)が高く、それにより高いエッチング耐性を有するレジスト下層膜を形成するためのレジスト下層膜形成組成物を提供する。【解決手段】 下記式(1): (式(1)中、基A及び基Bはそれぞれ、芳香族環、縮合芳香族環、又は縮合芳香族ヘテロ環を有する有機基であって、酸化により質量増を生じる化学基(a)、加熱により架橋形成を生じる化学基(b)、及び硬化中に相分離を誘発する化学基(c)からなる群より選ばれた同種又は異種の2つ以上の1価又は2価の化学基が、該基A及び/又は基B中の該環上の水素原子と、それぞれ置換した構造を有する有機基である。)で表される繰り返し単位構造を有するノボラック樹脂を含むレジスト下層膜形成組成物。該組成物は更に架橋剤、酸及び/又は酸発生剤を含む。該レジスト下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し焼成することによって得られるレジスト下層膜の製造方法。

明 細 書

発明の名称：

膜密度が向上したレジスト下層膜を形成するための組成物

技術分野

[0001] 本発明は膜密度が向上したレジスト下層膜を形成するための組成物、及びそれら組成物を使った半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリマー樹脂の重合は広く検討されてきたが、その中でもノボラックの様な環構造を含むポリマーは、フォトレジスト等の微細な分野から自動車や住宅の部材等の一般的な分野まで幅広く用いられてきた。また、上記のようなポリマーは耐熱性も高く、特殊な用途でも適用可能なため、現在も世界中で開発が進められている。一般的に環構造から成るモノマーといえば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピレン及びフルオレン等の構造体が知られており、これらのモノマーはアルデヒド基を有するモノマーとノボラックを形成することが知られている。一方で、フルオレンと類似の構造を持つカルバゾールも同様の特徴を示し、両モノマーとも五員環に隣接するベンゼン環の一部が反応してポリマー化する事が明らかになっている。

[0003] 一方で、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等の被加工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シリコンウエハー等の被加工基板をエッチング処理する加工法である。ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線もKrFエキシマレーザ（248nm）からArFエキシマレーザ（193nm）へと短波長化される傾向にある。これに伴い活性光線の基板からの乱反射や定在波の影響が大きな問題であった。そこでフォトレジストと

被加工基板の間に反射防止膜を設ける方法が広く検討されるようになってきた。

[0004] 今後、レジストパターンの微細化が進行すると、解像度の問題やレジストパターンが現像後に倒れるという問題が生じ、レジストの薄膜化が望まれてくる。そのため、基板加工に十分なレジストパターン膜厚を得ることが難しく、レジストパターンだけではなく、レジストと加工する半導体基板との間に作成されるレジスト下層膜にも基板加工時のマスクとしての機能を持たせるプロセスが必要になってきた。このようなプロセス用のレジスト下層膜として従来の高エッチレート性（エッチング速度の早い）レジスト下層膜とは異なり、レジストに近いドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜、レジストに比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜や半導体基板に比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜が要求されるようになってきている。

[0005] 上記レジスト下層膜用のポリマーとして例えば以下のものが例示されている。

[0006] カルバゾールを用いたレジスト下層膜形成組成物が例示されている（特許文献1、特許文献2、特許文献3、及び特許文献4を参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：国際公開WO2010/147155パンフレット
特許文献2：国際公開WO2012/077640パンフレット
特許文献3：国際公開WO2013/005797パンフレット
特許文献4：国際公開WO2014/092155パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の課題はノボラック樹脂を用いた半導体装置製造のリソグラフィー

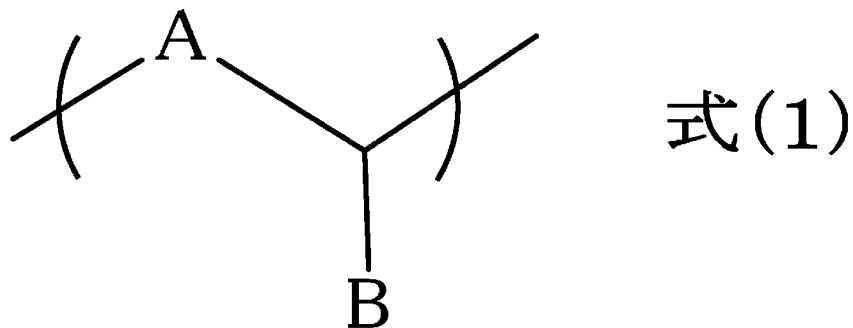
プロセスに用いるためのレジスト下層膜形成組成物を提供することにある。
また本発明の課題は、レジスト層とのインターミキシングが起こらず、高いドライエッチング耐性を有し、高い耐熱性を有し、昇華物量が低いリソグラフィ用レジスト下層膜を提供することにある。

[0009] さらに、本発明の課題は膜密度、硬度、ヤング率、Wiggling 耐性（パターンの曲がり耐性）が高く、それらに基づき高いエッチング耐性を有するレジスト下層膜を形成するためのレジスト下層膜形成組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は第1観点として、下記式（1）：

[化1]



（式（1）において、基A及び基Bはそれぞれ独立して、芳香族環、縮合芳香族環、又は縮合芳香族ヘテロ環を有する有機基であって、酸化により質量増を生じる化学基（a）、加熱により架橋形成を生じる化学基（b）、及び硬化中に相分離を誘発する化学基（c）からなる群より選ばれた同種又は異種の2つ以上の1価又は2価の化学基が、該基Aもしくは基B又はその両方の基中の、芳香族環、縮合芳香族環、又は縮合芳香族ヘテロ環上の炭素原子に結合する水素原子と、それぞれ置換した構造を有する有機基であり、前記化学基が2価の場合、前記環同士は該化学基を介して結合もしくは該化学基とともに縮合していてもよい。）で表される繰り返し単位構造を有するノラック樹脂を含むレジスト下層膜形成組成物、

第2観点として、芳香族環、縮合芳香族環、又は縮合芳香族ヘテロ環を有す

る有機基が、1又は複数のベンゼン環、ナフタレン環、又はベンゼン環とヘテロ環との縮合環を有する有機基である第1観点に記載のレジスト下層膜形成組成物、

第3観点として、式(1)のノボラック樹脂が、化学基(a)、化学基(b)、化学基(c)、化学基(a)と化学基(b)の組み合わせ、化学基(a)と化学基(c)の組み合わせ、化学基(b)と化学基(c)の組み合わせ、化学基(a)と化学基(b)と化学基(c)の組み合わせ、から選ばれた2種類以上の化学基で芳香族環、縮合芳香族環、又は縮合芳香族ヘテロ環の水素原子をそれぞれ置換した構造を有するノボラック樹脂である第1観点又は第2観点に記載のレジスト下層膜形成組成物、

第4観点として、式(1)で表されるノボラック樹脂は、化学基(b)から選ばれた同種又は異種の2種の化学基、又は化学基(a)と化学基(b)からそれぞれ選ばれた2種類の化学基が、基A及び基Bの両方の基中の芳香族環、縮合芳香族環、又は縮合芳香族ヘテロ環上の炭素原子に結合する少なくとも1つの水素原子とそれぞれ置換して、単位構造中に2種類の化学基が導入された構造を有するものである第3観点に記載のレジスト下層膜形成組成物、

第5観点として、化学基(a)がメチル基、スルフィド基、又はその組み合わせである第1観点乃至第4観点のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物、

第6観点として、化学基(b)がアミノ基、カルボキシル基、カルボン酸アルキルエステル基、ニトロ基、ヒドロキシ基、エーテル基、又はその組み合わせである第1観点乃至第5観点のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物、

第7観点として、化学基(c)がフルオロアルキル基である第1観点乃至第6観点のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物、

第8観点として、更に架橋剤を含む第1観点乃至第7観点のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物、

第9観点として、更に酸及び／又は酸発生剤を含む第1観点乃至第8観点のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物、

第10観点として、第1観点乃至第9観点のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し焼成することによって得られるレジスト下層膜の製造方法、

第11観点として、半導体基板上に第1観点乃至第9観点のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物からレジスト下層膜を形成する工程、その上にレジスト膜を形成する工程、光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、形成されたレジストパターンにより該下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法、及び

第12観点として、半導体基板上に第1観点乃至第9観点のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物からレジスト下層膜を形成する工程、その上にハードマスクを形成する工程、更にその上にレジスト膜を形成する工程、光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、形成されたレジストパターンによりハードマスクをエッチングする工程、パターン化されたハードマスクにより該下層膜をエッチングする工程、及びパターン化されたレジスト下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法である。

発明の効果

[0011] 本発明のレジスト下層膜形成組成物により、レジスト下層膜の上層部とその上に被覆される層とのインターミキシングを起こすことなく、良好なレジストのパターン形状を形成することができる。

[0012] 本発明のレジスト下層膜形成組成物には基板からの反射を効率的に抑制する性能を付与することも可能であり、露光光の反射防止膜としての効果を合わせ持つこともできる。

[0013] 本発明のレジスト下層膜形成組成物により、レジストに近いドライエッチング速度の選択比、レジストに比べて小さいドライエッチング速度の選択比

や半導体基板に比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つ、優れたレジスト下層膜を提供することができる。

[0014] レジストパターンの微細化に伴いレジストパターンが現像後に倒れることを防止するためにレジストの薄膜化が行われている。そのような薄膜レジストでは、レジストパターンをエッチングプロセスでその下層膜に転写し、その下層膜をマスクとして基板加工を行うプロセスや、レジストパターンをエッチングプロセスでその下層膜に転写し、さらに下層膜に転写されたパターンを異なるガス組成を用いてその下層膜に転写するという行程を繰り返し、最終的に基板加工を行うプロセスがある。本発明のレジスト下層膜及びその形成組成物はこのプロセスに有効であり、本発明のレジスト下層膜を用いて基板を加工する時は、加工基板（例えば、基板上の熱酸化ケイ素膜、窒化珪素膜、ポリシリコン膜等）に対して十分にエッチング耐性を有するものである。

[0015] そして、本発明のレジスト下層膜は、平坦化膜、レジスト下層膜、レジスト層の汚染防止膜、ドライエッチ選択性を有する膜として用いることができる。これにより、半導体製造のリソグラフィープロセスにおけるレジストパターン形成を、容易に、精度良く行うことができるようになる。

[0016] 本発明によるレジスト下層膜形成組成物によるレジスト下層膜を基板上に形成し、その上にハードマスクを形成し、その上にレジスト膜を形成し、露光と現像によりレジストパターンを形成し、レジストパターンをハードマスクに転写し、ハードマスクに転写されたレジストパターンをレジスト下層膜に転写し、そのレジスト下層膜で半導体基板の加工を行うプロセスがある。このプロセスでハードマスクは有機ポリマーや無機ポリマーと溶剤を含む塗布型の組成物によって行われる場合と、無機物の真空蒸着によって行われる場合がある。無機物（例えば、窒化酸化ケイ素）の真空蒸着では蒸着物がレジスト下層膜表面に堆積するが、その際にレジスト下層膜表面の温度が400℃前後に上昇する。本発明では用いられるポリマーが極めて耐熱性が高く、蒸着物の堆積によっても熱劣化を生じない。

[0017] そして、本発明のレジスト下層膜形成組成物により得られるレジスト下層膜は、その中に含まれるポリマーの単位構造中の芳香族環、縮合芳香族環、又は縮合芳香族ヘテロ環（例えばベンゼン環）上の炭素原子と結合する水素原子が特定の機能を有する化学基により置換されているため、それら化学基で置換されていない前記芳香族環、縮合芳香族環、又は縮合芳香族ヘテロ環を単位構造に含むポリマーを有するレジスト下層膜に比べて膜密度と硬度が向上し、W i g g l i n g 耐性（パターンの曲がり耐性）が高く、エッチング耐性も向上する。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明は式（１）で表される繰り返し単位を有するノボラック樹脂を含むレジスト下層膜形成組成物である。

[0019] 式（１）において、基A及び基Bはそれぞれ独立して、芳香族環、縮合芳香族環、又は縮合芳香族ヘテロ環を有する有機基であって、酸化により質量増を生じる化学基（a）、加熱により架橋形成を生じる化学基（b）、及び硬化中に相分離を誘発する化学基（c）からなる群より選ばれた２種類以上の１価又は２価の化学基が、該基Aもしくは基B又はその両方の基中の、芳香族環、縮合芳香族環、又は縮合芳香族ヘテロ環上の炭素原子に結合する水素原子と、それぞれ置換した構造を有する有機基である。前記化学基が２価の場合、前記環同士は該化学基を介して結合もしくは該化学基とともに縮合していてもよい。

[0020] 前記芳香族環、縮合芳香族環、又は縮合芳香族ヘテロ環が、１又は複数のベンゼン環、ナフタレン環、又はベンゼン環とヘテロ環との縮合環とすることができ、したがって、基A及び基Bはそれぞれ独立して、１又は複数のベンゼン環、ナフタレン環、又はベンゼン環とヘテロ環との縮合環を有する有機基とすることができ、

好ましくは、式（１）において有機基Aとしてはベンゼン、ナフタレン、カルバゾール、ジフェニルアミン、トリスヒドロキシフェニルエタン等を有する有機基が挙げられる。カルバゾールや、ジフェニルアミンに含まれるアミ

ノ基は上記化学基（b）に相当し、2級アミノ基が2つのベンゼン環の水素原子と置換した構造である。トリスヒドロキシフェニルエタンではそれぞれのベンゼン環にヒドロキシ基が置換した構造である。

式（1）において有機基Bとしてはベンゼン、ナフタレン等を有する有機基が挙げられる。

[0021] ここに記載された2種類以上の化学基とは、化学基（a）から2種類以上、化学基（b）から2種類以上、化学基（c）から2種類以上、又は化学基（a）と化学基（b）の両方から2種類以上、化学基（a）と化学基（c）の両方から2種類以上、化学基（b）と化学基（c）の両方から2種類以上、化学基（a）と化学基（b）と化学基（c）の全てから2種類以上（すなわち3種類以上）の場合が存在する。

[0022] 式（1）のノボラック樹脂は、化学基（a）、化学基（b）、化学基（a）と化学基（b）の組み合わせ、化学基（a）と化学基（c）の組み合わせ、化学基（b）と化学基（c）の組み合わせから選ばれた2種類以上の化学基で芳香族環、縮合芳香族環、又は縮合芳香族ヘテロ環の水素原子をそれぞれ置換した構造を有するノボラック樹脂とすることができる。すなわち、基A、基B、又はその双方の芳香族環、縮合芳香族環、又は縮合芳香族ヘテロ環の水素原子が置換された構造を有することができる。

[0023] また、式（1）のノボラック樹脂が、化学基（b）、又は化学基（a）と化学基（b）の組み合わせからそれぞれ選ばれた2種類の化学基で、単位構造中の全ての（すなわち基Aと基Bの両方の）芳香族環、縮合芳香族環、又は縮合芳香族ヘテロ環において、それぞれ、芳香族環、縮合芳香族環、又は縮合芳香族ヘテロ環上の炭素原子に結合する水素原子1個を上記2種類の化学基のいずれかで置換し、該単位構造中に2種類の化学基が導入された構造を有するものとすることができる。

[0024] 化学基（a）は例えばメチル基、スルフィド基、又はその組み合わせが挙げられる。

[0025] 化学基（b）は例えばアミノ基、カルボキシル基、カルボン酸アルキルエ

ステル基、ニトロ基、ヒドロキシ基、エーテル基、又はその組み合わせが挙げられる。

[0026] カルボン酸アルキルエステル基のアルキル基は炭素原子数1乃至10のアルキル基が挙げられ、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

ルーシクロプロピル基、2-イ-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-エチルー2-メチルーシクロプロピル基及び2-エチルー3-メチルーシクロプロピル基等が例示される。

[0027] 化学基(c)は例えばフルオロアルキル基が挙げられる。フルオロアルキル基は部分的にフッ素化されたアルキル基や、完全フッ素化されたアルキル基が挙げられる。例えばトリフルオロメチル基等が挙げられる。

[0028] 本発明では基Aに相当する芳香族化合物又は芳香族基を含有する化合物と、基Bに相当する芳香族アルデヒドとの間でノボラック化してポリマーが得られる。化学基(a)、化学基(b)、化学基(c)はノボラック化反応の出発物質に導入されている場合と、ノボラック化されたポリマーに反応により導入する場合とがある。

[0029] 上記縮合反応で用いられる酸触媒としては、例えば硫酸、リン酸、過塩素酸等の鉱酸類、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸一水和物等の有機スルホン酸類、蟻酸、シュウ酸等のカルボン酸類が使用される。酸触媒の使用量は、使用する酸類の種類によって種々選択される。通常、式(1)の基Aに相当する化合物の100質量部に対して、0.001乃至10000質量部、好ましくは、0.01乃至1000質量部、より好ましくは0.1乃至100質量部である。

[0030] 上記の縮合反応は無溶剤でも行われるが、通常溶剤を用いて行われる。溶剤としては反応を阻害しないものであれば全て使用することができる。例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類、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等が挙げられる。また、使用する酸触媒が例えば蟻酸のような液状のものであるならば溶剤としての役割を兼ねさせることもできる。

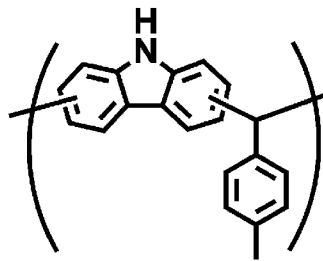
[0031] 縮合時の反応温度は通常40℃乃至200℃である。反応時間は反応温度

によって種々選択されるが、通常30分乃至50時間程度である。

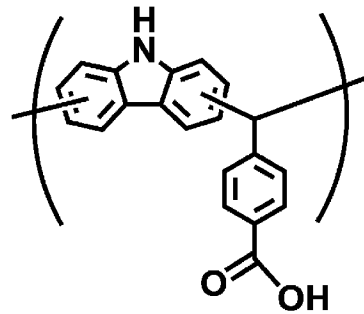
[0032] 以上のようにして得られる重合体の重量平均分子量Mwは、通常600乃至1000000、又は600乃至200000である。

[0033] 式(1)の単位構造は例えば以下に例示することができる。

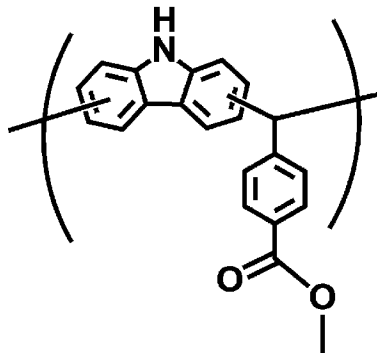
[化2]



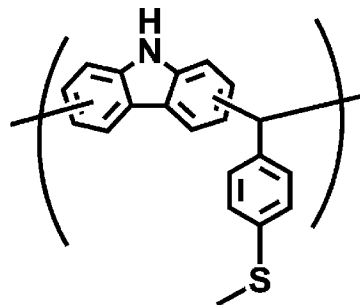
式(1-1)



式(1-2)



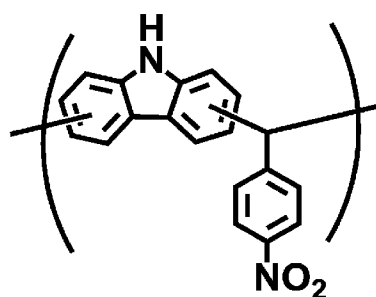
式(1-3)



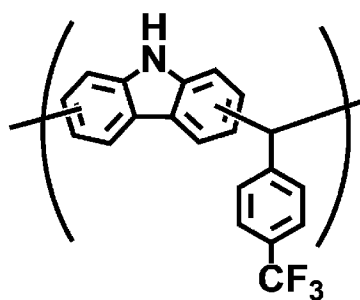
式(1-4)

[0034]

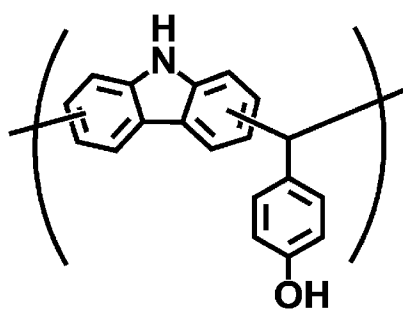
[化3]



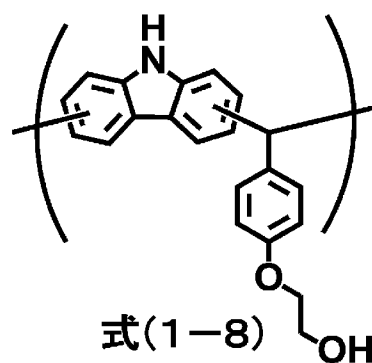
式(1-5)



式(1-6)

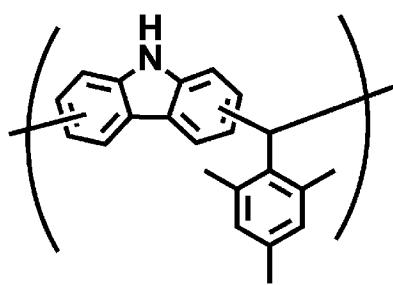


式(1-7)

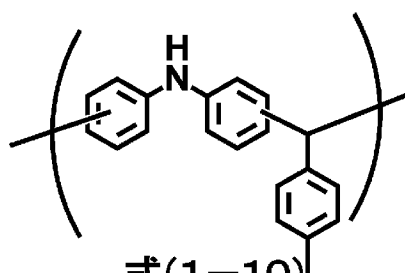


式(1-8)

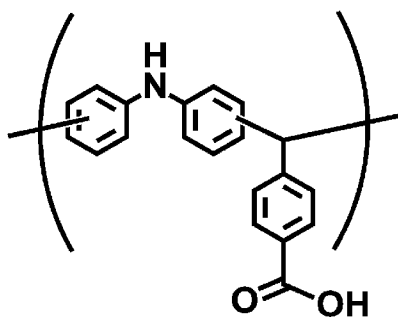
[0035] [化4]



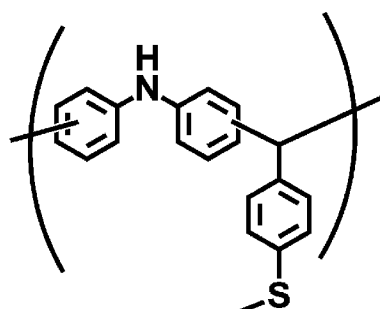
式(1-9)



式(1-10)

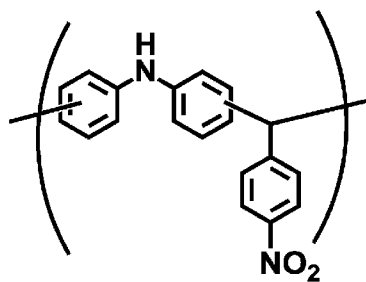


式(1-11)

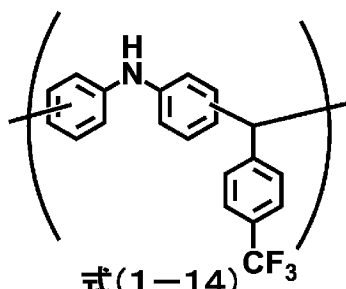


式(1-12)

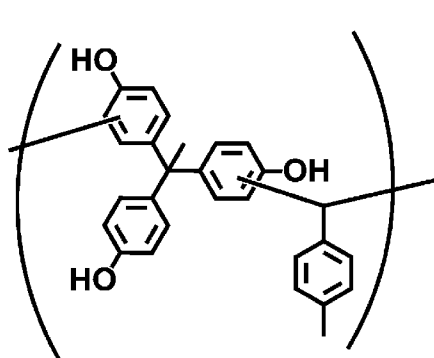
[0036] [化5]



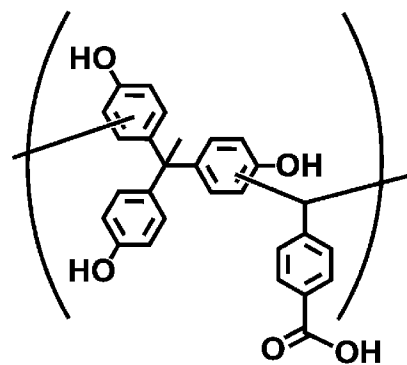
式(1-13)



式(1-14)



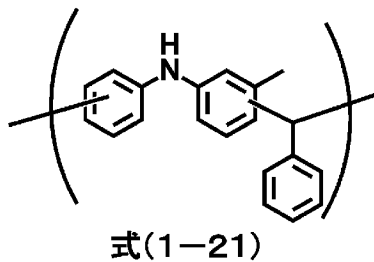
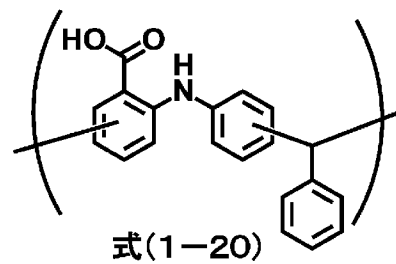
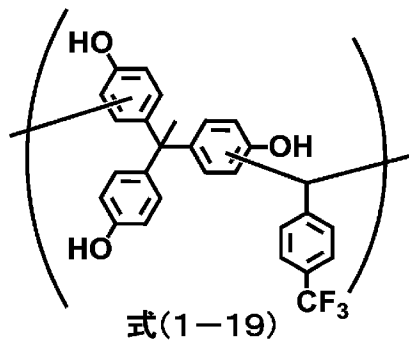
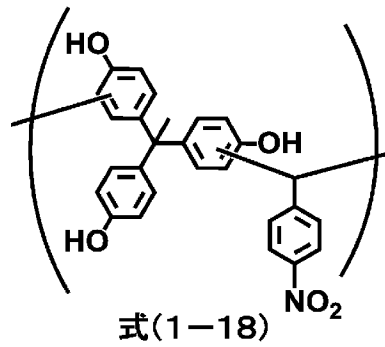
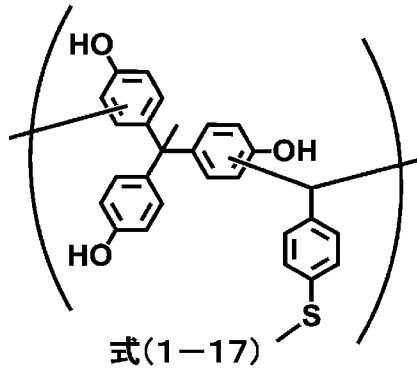
式(1-15)



式(1-16)

[0037]

[化6]



[0038] 上記ポリマーは他のポリマーを全ポリマー中に30質量%以内で混合して用いることができる。

[0039] それらポリマーとしてはポリアクリル酸エステル化合物、ポリメタクリル酸エステル化合物、ポリアクリルアミド化合物、ポリメタクリルアミド化合物、ポリビニル化合物、ポリスチレン化合物、ポリマレイミド化合物、ポリマレイン酸無水物、及びポリアクリロニトリル化合物が挙げられる。

[0040] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は、上記ポリマーと溶剤を含む。そして、架橋剤と酸を含むことができ、必要に応じて酸発生剤、界面活性剤等の添加剤を含むことができる。この組成物の固形分は0.1乃至70質量%、または0.1乃至60質量%である。固形分はレジスト下層膜形成組成物が

ら溶剤を除いた全成分の含有割合である。固形分中に上記ポリマーを1乃至100質量%、または1乃至99.9質量%、または50乃至99.9質量%の割合で含有することができる。

本発明に用いられるポリマーは、重量平均分子量が600乃至1000000、又は600乃至200000である。

[0041] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は架橋剤成分を含むことができる。その架橋剤としては、メラミン系、置換尿素系、またはそれらのポリマー系等が挙げられる。好ましくは、少なくとも2個の架橋形成置換基を有する架橋剤であり、メトキシメチル化グリコールウリル、ブトキシメチル化グリコールウリル、メトキシメチル化メラミン、ブトキシメチル化メラミン、メトキシメチル化ベンゾグワナミン、ブトキシメチル化ベンゾグワナミン、メトキシメチル化尿素、ブトキシメチル化尿素、メトキシメチル化チオ尿素、またはメトキシメチル化チオ尿素等の化合物である。また、これらの化合物の縮合体も使用することができる。

[0042] また、上記架橋剤としては耐熱性の高い架橋剤を用いることができる。耐熱性の高い架橋剤としては分子内に芳香族環（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環）を有する架橋形成置換基を含有する化合物を好ましく用いることができる。

[0043] この化合物は下記式（3）の部分構造を有する化合物や、下記式（4）の繰り返し単位構造を有するポリマー又はオリゴマーが挙げられる。

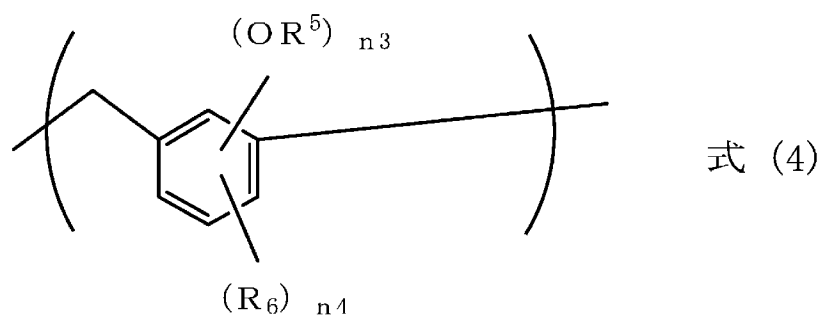
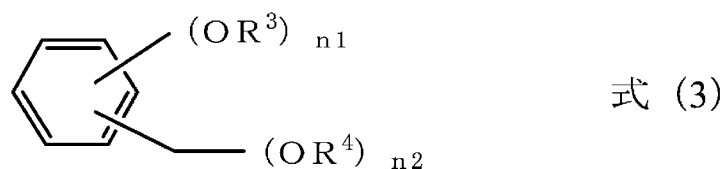
[0044] 式（3）中、 R^3 及び R^4 はそれぞれ水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、又は炭素原子数6乃至20のアリール基であり、 n_1 は1乃至4の整数であり、 n_2 は1乃至 $(5 - n_1)$ の整数であり、 $(n_1 + n_2)$ は2乃至5の整数を示す。

式（4）中、 R^5 はそれぞれ水素原子又は炭素原子数1乃至10のアルキル基であり、 R^6 は炭素原子数1乃至10のアルキル基であり、 n_3 は1乃至4の整数であり、 n_4 は0乃至 $(4 - n_3)$ であり、 $(n_3 + n_4)$ は1乃至4の整数を示す。オリゴマー及びポリマーは繰り返し単位構造の数が2乃至1

00、又は2乃至50の範囲で用いることができる。

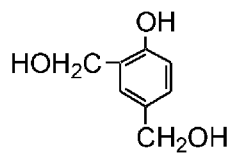
上記炭素原子数1乃至10のアルキル基としては、上述の例示を挙げることができる。上記炭素原子数6乃至20のアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基等が挙げられる。

[化7]

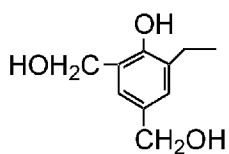


[0045] 式(4)、式(5)の化合物、ポリマー、オリゴマーは以下に例示される。

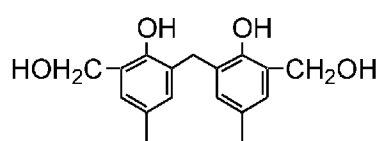
[化8]



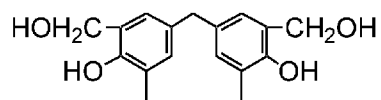
式 (4-1)



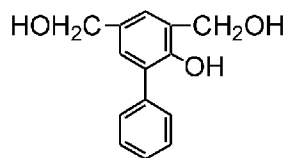
式 (4-2)



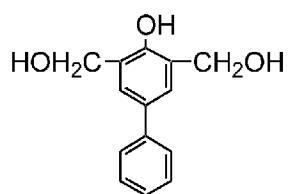
式 (4-3)



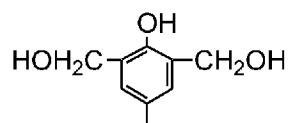
式 (4-4)



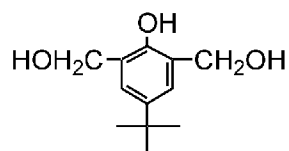
式 (4-5)



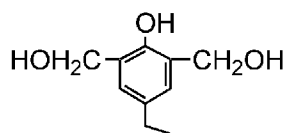
式 (4-6)



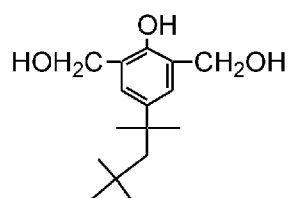
式 (4-7)



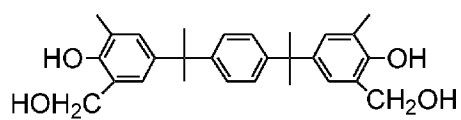
式 (4-8)



式 (4-9)



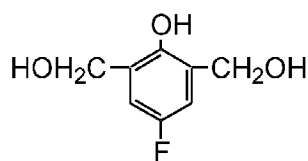
式 (4-10)



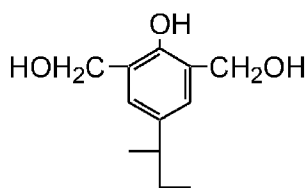
式 (4-11)

[0046]

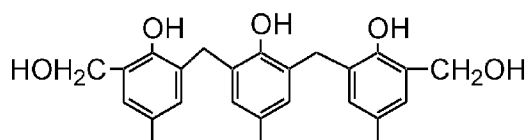
[化9]



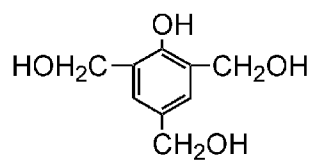
式(4-12)



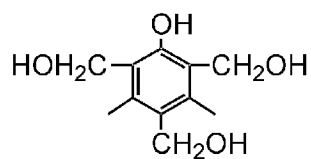
式(4-13)



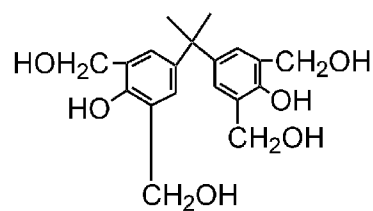
式(4-14)



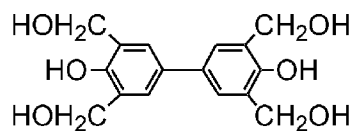
式(4-15)



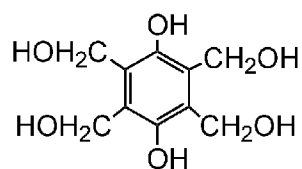
式(4-16)



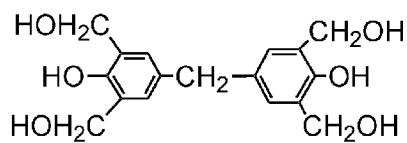
式(4-17)



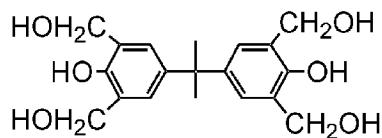
式(4-18)



式(4-19)



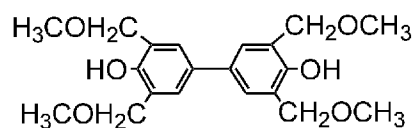
式(4-20)



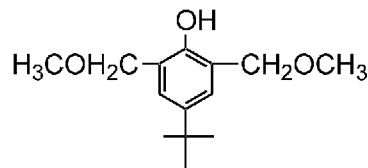
式(4-21)

[0047]

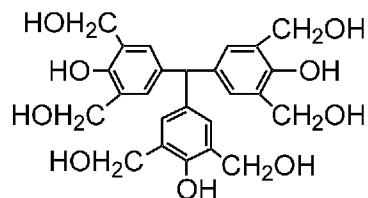
[化10]



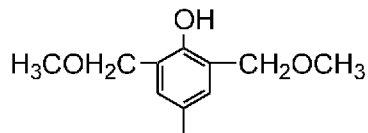
式 (4-22)



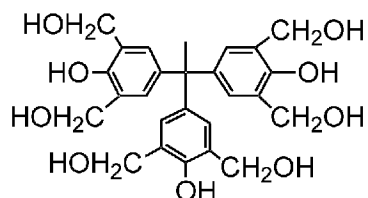
式 (4-23)



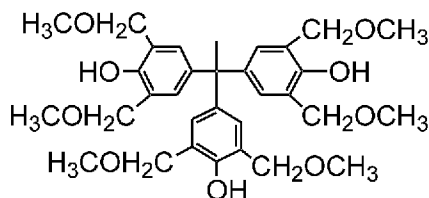
式 (4-24)



式 (4-25)



式 (4-26)



式 (4-27)

[0048] 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。例えば上記架橋剤の中で式（4-21）の化合物は旭有機材工業（株）、商品名TM-BIP-Aとして入手することができる。

[0049] 架橋剤の添加量は、使用する塗布溶剤、使用する下地基板、要求される溶液粘度、要求される膜形状などにより変動するが、全固形分に対して0.001乃至80質量%、好ましくは0.01乃至50質量%、さらに好ましくは0.05乃至40質量%である。これら架橋剤は自己縮合による架橋反応を起こすこともあるが、本発明の上記のポリマー中に架橋性置換基が存在する場合は、それらの架橋性置換基と架橋反応を起こすことができる。

[0050] 本発明では上記架橋反応を促進するための触媒としてとして、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-トルエンスルホン酸、サリチル酸、スルホサリチル酸、クエン酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、ナフタレンカルボン酸等の酸性化合物又は／及び2, 4,

、6-テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、その他有機スルホン酸アルキルエステル等の熱酸発生剤を配合する事が出来る。配合量は全固形分に対して、0.0001乃至20質量%、好ましくは0.0005乃至10質量%、好ましくは0.01乃至3質量%である。

[0051] 本発明のリソグラフィー用塗布型下層膜形成組成物は、リソグラフィー工程で上層に被覆されるフォトレジストとの酸性度を一致させる為に、光酸発生剤を添加する事が出来る。好ましい光酸発生剤としては、例えば、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、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オニウム塩系光酸発生剤類、フェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロゲン含有化合物系光酸発生剤類、ベンゾイントシレート、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート等のスルホン酸系光酸発生剤類等が挙げられる。上記光酸発生剤は全固形分に対して、0.2乃至10質量%、好ましくは0.4乃至5質量%である。

[0052] 本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物には、上記以外に必要なに応じて更なる吸光剤、レオロジー調整剤、接着補助剤、界面活性剤などを添加することができる。

更なる吸光剤としては例えば、「工業用色素の技術と市場」(CMC出版)や「染料便覧」(有機合成化学協会編)に記載の市販の吸光剤、例えば、C. I. Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114及び124; C. I. Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72及び73; C. I. Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199及び210; C. I. Disperse Violet 43; C. I. Disperse Blue 96; C. I. Fluor

rescent Brightening Agent 112, 135 及び 163; C. I. Solvent Orange 2 及び 45; C. I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27 及び 49; C. I. Pigment Green 10; C. I. Pigment Brown 2 等を好適に用いることができる。上記吸光剤は通常、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の全固形分に対して 10 質量%以下、好ましくは 5 質量%以下の割合で配合される。

[0053] レオロジー調整剤は、主にレジスト下層膜形成組成物の流動性を向上させ、特にベーキング工程において、レジスト下層膜の膜厚均一性の向上やホール内部へのレジスト下層膜形成組成物の充填性を高める目的で添加される。具体例としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ブチルイソデシルフタレート等のフタル酸誘導体、ジノルマルブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート等のアジピン酸誘導体、ジノルマルブチルマレート、ジエチルマレート、ジノニルマレート等のマレイン酸誘導体、メチルオレート、ブチルオレート、テトラヒドロフルフリルオレート等のオレイン酸誘導体、またはノルマルブチルステアレート、グリセリルステアレート等のステアリン酸誘導体を挙げることができる。これらのレオロジー調整剤は、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の全固形分に対して通常 30 質量%未満の割合で配合される。

[0054] 接着補助剤は、主に基板あるいはレジストとレジスト下層膜形成組成物の密着性を向上させ、特に現像においてレジストが剥離しないようにするための目的で添加される。具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N, N' -ビス（トリメチルシリ

ル) ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等のヘテロ環式化合物や、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア等の尿素、またはチオ尿素化合物を挙げることができる。これらの接着補助剤は、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の全固形分に対して通常5質量%未満、好ましくは2質量%未満の割合で配合される。

[0055] 本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物には、ピンホールやストレ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、界面活性剤を配合することができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、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、R-40、R-40N (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、本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成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。

[0056] 本発明で、上記のポリマー及び架橋剤成分、架橋触媒等を溶解させる溶剤としては、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メチルエーテルアセテート、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エ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、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、乳酸ブチル等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独で、または2種以上の組合せで使用される。

[0057] さらに、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を混合して使用することが

できる。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等がレベリング性の向上に対して好ましい。

[0058] 次に本発明のレジストパターン形成法について説明すると、精密集積回路素子の製造に使用される基板（例えばシリコン／二酸化シリコン被覆、ガラス基板、ITO基板などの透明基板）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法によりレジスト下層膜形成組成物を塗布後、ベークして硬化させ塗布型下層膜を作成する。ここで、レジスト下層膜の膜厚としては0.01乃至3.0 μm が好ましい。また塗布後ベークする条件としては80乃至350℃で0.5乃至120分間である。その後レジスト下層膜上に直接、または必要に応じて1層乃至数層の塗膜材料を塗布型下層膜上に成膜した後、レジストを塗布し、所定のマスクを通して光又は電子線の照射を行い、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを得ることができる。必要に応じて光又は電子線の照射後加熱（PEB: Post Exposure Bake）を行うこともできる。そして、レジストが前記工程により現像除去された部分のレジスト下層膜をドライエッチングにより除去し、所望のパターンを基板上に形成することができる。

[0059] 本発明に用いられるレジストとはフォトレジストや電子線レジストである。

[0060] 本発明におけるリソグラフィー用レジスト下層膜の上部に塗布されるフォトレジストとしてはネガ型、ポジ型いずれも使用でき、ノボラック樹脂と1,2-ナフトキノンジアジ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、アルカリ可溶性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、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、骨格にSi原子を有するフォトレジスト等があり、例えば、ロームアンドハーツ社製、商品名APEX-Eが挙げられる。

[0061] また本発明におけるリソグラフィー用レジスト下層膜の上部に塗布される電子線レジストとしては、例えば主鎖にSi-Si結合を含み末端に芳香族環を含んだ樹脂と電子線の照射により酸を発生する酸発生剤から成る組成物、又は水酸基がN-カルボキシアミンを含む有機基で置換されたポリ(p-ヒドロキシスチレン)と電子線の照射により酸を発生する酸発生剤から成る組成物等が挙げられる。後者の電子線レジスト組成物では、電子線照射によって酸発生剤から生じた酸がポリマー側鎖のN-カルボキシアミノキシ基と反応し、ポリマー側鎖が水酸基に分解しアルカリ可溶性を示しアルカリ現像液に溶解し、レジストパターンを形成するものである。この電子線の照射により酸を発生する酸発生剤は1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2,2-トリクロロエタン、1,1-ビス[p-メトキシフェニル]-2,2,2-トリクロロエタン、1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2-ジクロロエタン、2-クロロ-6-(トリクロロメチル)ピリジン等のハロゲン化有機化合物、トリフェニルスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウム塩等のオニウム塩、ニトロベンジルトシレート、ジニトロベンジルトシレート等のスルホン酸エステルが挙げられる。

[0062] レジスト溶液は塗布した後に焼成温度70乃至150℃で、焼成時間0.5乃至5分間行い、レジスト膜厚は10乃至1000nmの範囲で得られる。レジスト溶液や現像液や以下に示す塗布材料は、スピンコート、ディップ法、スプレー法等で被覆できるが、特にスピンコート法が好ましい。レジストの露光は所定のマスクを通して露光が行なわれる。露光には、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）及びEUV光（波長13.5nm）、電子線等を使用することができる。露光後、必要に応じて露光後加熱（PEB:Post Exposure Bake）を行なうこともできる。露光後加熱は、加熱温度70℃乃至1

5 0℃、加熱時間0.3乃至10分間から適宜、選択される。

[0063] 本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を使用して形成したレジスト下層膜を有するレジストの現像液としては、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、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及びコリンである。

[0064] また、本発明ではレジストの現像に現像液として有機溶剤を用いることができる。レジストの露光後に現像液（溶剤）によって現像が行なわれる。これにより、例えばポジ型フォトリソレジストが使用された場合は、露光されない部分のフォトリソレジストが除去され、フォトリソレジストのパターンが形成される。

[0065] 現像液としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート

、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート等を例として挙げることができる。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。現像の条件としては、温度5乃至50℃、時間10乃至600秒から適宜選択される。

[0066] 本発明では、半導体基板上にレジスト下層膜形成組成物から該レジスト下層膜を形成する工程、その上にレジスト膜を形成する工程、光又は電子線照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、形成されたレジストパターンにより該レジスト下層膜をエッチングする工程、及びパターン化されたレジスト下層膜により半導体基板を加工する工程を経て半導体装置を製造することができる。

[0067] 今後、レジストパターンの微細化が進行すると、解像度の問題やレジストパターンが現像後に倒れるという問題が生じ、レジストの薄膜化が望まれてくる。そのため、基板加工に十分なレジストパターン膜厚を得ることが難しく、レジストパターンだけではなく、レジストと加工する半導体基板との間に作成されるレジスト下層膜にも基板加工時のマスクとしての機能を持たせるプロセスが必要になってきた。このようなプロセス用のレジスト下層膜として従来の高エッチレート性レジスト下層膜とは異なり、レジストに近いドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜、レジストに比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜や半導体基板に比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜が要求されるようになってきている。また、このようなレジスト下層膜には反射防止能を付与することも可能であり、従来の反射防止膜の機能を併せ持つことができる。

[0068] 一方、微細なレジストパターンを得るために、レジスト下層膜のドライエッチング時にレジストパターンとレジスト下層膜をレジスト現像時のパターン幅より細くするプロセスも使用され始めている。このようなプロセス用のレジスト下層膜として従来の高エッチレート性反射防止膜とは異なり、レジストに近いドライエッチング速度の選択比を持つレジスト下層膜が要求されるようになってきている。また、このようなレジスト下層膜には反射防止能を付与することも可能であり、従来の反射防止膜の機能を併せ持つことができる。

[0069] 本発明では基板上に本発明のレジスト下層膜を成膜した後、レジスト下層膜上に直接、または必要に応じて1層乃至数層の塗膜材料をレジスト下層膜上に成膜した後、レジストを塗布することができる。これによりレジストのパターン幅が狭くなり、パターン倒れを防ぐ為にレジストを薄く被覆した場合でも、適切なエッチングガスを選択することにより基板の加工が可能になる。

[0070] 即ち、半導体基板上にレジスト下層膜形成組成物から該レジスト下層膜を

形成する工程、その上にケイ素成分等を含有する塗膜材料によるハードマスク又は蒸着によるハードマスク（例えば、窒化酸化ケイ素）を形成する工程、更にその上にレジスト膜を形成する工程、光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、形成されたレジストパターンによりハードマスクをハロゲン系ガスでエッチングする工程、パターン化されたハードマスクにより該レジスト下層膜を酸素系ガス又は水素系ガスでエッチングする工程、及びパターン化されたレジスト下層膜によりハロゲン系ガスで半導体基板を加工する工程を経て半導体装置を製造することができる。

[0071] 本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物は、反射防止膜としての効果を考慮した場合、光吸収部位が骨格に取りこまれているため、加熱乾燥時にフォトレジスト中への拡散物がなく、また、光吸収部位は十分に大きな吸光性能を有しているため反射光防止効果が高い。

[0072] 本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物では、熱安定性が高く、焼成時の分解物による上層膜への汚染が防げ、また、焼成工程の温度マージンに余裕を持たせることができるものである。

[0073] さらに、本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物は、プロセス条件によっては、光の反射を防止する機能と、更には基板とフォトレジストとの相互作用の防止或いはフォトレジストに用いられる材料又はフォトレジストへの露光時に生成する物質の基板への悪作用を防ぐ機能とを有する膜としての使用が可能である。

実施例

[0074] （合成例1）

100 mL 二口フラスコにカルバゾール（東京化成工業株式会社製）9.00 g、p-トルアルデヒド（東京化成工業株式会社製）6.47 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート38.52 g、メタンスルホン酸（東京化成工業株式会社製）1.04 gを入れた。その後150℃まで加熱し、約1.5時間還流撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート18.73 gで希釈した。この溶液をメタノー

ル溶液中に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を12.2g得た。得られたポリマーは式(1-1)に相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは82,700、多分散度Mw/Mnは13.5であった。

[0075] (合成例2)

100mL二口フラスコにカルバゾール(東京化成工業株式会社製)8.00g、テレフタルアルデヒド酸(東京化成工業株式会社製)7.19g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート18.79g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 18.79g、メタンスルホン酸(東京化成工業株式会社製)0.92gを入れた。その後150℃まで加熱し、約3.5時間還流撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート22.25gで希釈した。この溶液をメタノール溶液中に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を13.7g得た。得られたポリマーは式(1-2)に相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは24,800、多分散度Mw/Mnは4.30であった。

[0076] (合成例3)

100mL二口フラスコにカルバゾール(東京化成工業株式会社製)8.00g、テレフタルアルデヒド酸メチルエステル(東京化成工業株式会社製)7.86g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート24.14g、メタンスルホン酸(東京化成工業株式会社製)0.23gを入れた。その後150℃まで加熱し、約2時間還流撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート39.08gで希釈した。この溶液をメタノール溶液中に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を13.3g得た。得られたポリマーは式(1-3)に相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは4,600、多分散度Mw/M

nは3.16であった。

[0077] (合成例4)

100 mLニ口フラスコにカルバゾール（東京化成工業株式会社製）8.0 g、4-メチルチオベンズアルデヒド（東京化成工業株式会社製）7.28 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート36.20 g、メタンスルホン酸（東京化成工業株式会社製）0.23 gを入れた。その後150℃まで加熱し、約3.5時間還流撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート24.71 gで希釈した。この溶液をメタノール溶液中に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を9.02 g得た。得られたポリマーは式（1-4）に相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは3,800、多分散度Mw/Mnは2.58であった。

[0078] (合成例5)

100 mLニ口フラスコにカルバゾール（東京化成工業株式会社製）8.0 g、4-ニトロベンズアルデヒド（東京化成工業株式会社製）7.24 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート36.09 g、メタンスルホン酸（東京化成工業株式会社製）0.23 gを入れた。その後150℃まで加熱し、約1.25時間還流撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート24.63 gで希釈した。この溶液をメタノール溶液中に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を12.1 g得た。得られたポリマーは式（1-5）に相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは1,900、多分散度Mw/Mnは1.43であった。

[0079] (合成例6)

100 mLニ口フラスコにカルバゾール（東京化成工業株式会社製）8.0 g、4-トリフルオロメチルベンズアルデヒド（東京化成工業株式会社製）

） 8. 34 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 40. 27 g、メタンスルホン酸（東京化成工業株式会社製） 0. 92 g を入れた。その後 150℃まで加熱し、約 4 時間還流撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 24. 16 g で希釈した。この溶液をメタノール溶液中に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を 60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を 6. 45 g 得た。得られたポリマーは式（1-6）に相当した。GPC によりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 4, 000、多分散度 M_w/M_n は 2. 05 であった。

[0080] （合成例 7）

100 mL ニ口フラスコにカルバゾール（東京化成工業株式会社製） 8. 00 g、4-ヒドロキシベンズアルデヒド（東京化成工業株式会社製） 5. 85 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 17. 23 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 17. 23 g、メタンスルホン酸（東京化成工業株式会社製） 0. 92 g を入れた。その後 150℃まで加熱し、約 2. 5 時間還流撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 20. 10 g で希釈した。この溶液をメタノール／水 = 50／50（v/v）（v/v）溶液中に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を 60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を 9. 90 g 得た。得られたポリマーは式（1-7）に相当した。GPC によりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 4, 100、多分散度 M_w/M_n は 3. 01 であった。

[0081] （合成例 8）

100 mL ニ口フラスコにカルバゾール（東京化成工業株式会社製） 8. 00 g、4-（2-ヒドロキシエトキシ）ベンズアルデヒド（東京化成工業株式会社製） 8. 95 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 43. 68 g、メタンスルホン酸（東京化成工業株式会社製） 0. 78 g を入れた。その後 150℃まで加熱し、約 2. 5 時間還流撹拌した。反応終

了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 27.32 g で希釈した。この溶液をメタノール溶液中に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を 60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を 10.8 g 得た。得られたポリマーは式 (1-8) に相当した。GPC によりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 3,400、多分散度 M_w/M_n は 1.85 であった。

[0082] (合成例 9)

100 mL ニ口フラスコにカルバゾール (東京化成工業株式会社製) 8.00 g、2,4,6-トリメチルベンズアルデヒド (東京化成工業株式会社製) 7.10 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 37.37 g、メタンスルホン酸 (東京化成工業株式会社製) 0.92 g を入れた。その後 150℃まで加熱し、約 21.5 時間還流撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 22.09 g で希釈した。この溶液をメタノール溶液中に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を 60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を 9.20 g 得た。得られたポリマーは式 (1-9) に相当した。GPC によりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 12,700、多分散度 M_w/M_n は 3.82 であった。

[0083] (合成例 10)

100 mL ニ口フラスコにジフェニルアミン (東京化成工業株式会社製) 7.04 g、p-トルアルデヒド (東京化成工業株式会社製) 5.00 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 20.65 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 8.85 g、メタンスルホン酸 (東京化成工業株式会社製) 0.60 g を入れた。その後 150℃まで加熱し、約 1.5 時間還流撹拌した。反応終了後、シクロヘキサノン 18.07 g で希釈した。この溶液をメタノール溶液中に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を 60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を 8.11 g 得た。得られたポリマーは式 (1-10) に相当した。GPC によ

リポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は15,300、多分散度 M_w/M_n は3.52であった。

[0084] (合成例11)

100 mL三口フラスコにジフェニルアミン (東京化成工業株式会社製) 9.02 g、テレフタルアルデヒド酸 (東京化成工業株式会社製) 8.00 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 28.63 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 12.27 g、メタンスルホン酸 (東京化成工業株式会社製) 0.51 gを入れた。その後150℃まで加熱し、約30分還流撹拌した。反応終了後、シクロヘキサノン 26.66 gで希釈した。この溶液をメタノール溶液中に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を10.6 g得た。得られたポリマーは式(1-11)に相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は82,200、多分散度 M_w/M_n は5.57であった。

[0085] (合成例12)

100 mL三口フラスコにジフェニルアミン (東京化成工業株式会社製) 8.90 g、4-メチルチオベンズアルデヒド (東京化成工業株式会社製) 8.00 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 28.43 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 12.28 g、メタンスルホン酸 (東京化成工業株式会社製) 0.51 gを入れた。その後150℃まで加熱し、約1時間還流撹拌した。反応終了後、シクロヘキサノン 26.48 gで希釈した。この溶液をメタノール溶液中に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を10.7 g得た。得られたポリマーは式(1-12)に相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は6,300、多分散度 M_w/M_n は2.90であった。

[0086] (合成例13)

100 mL三口フラスコにジフェニルアミン (東京化成工業株式会社製) 8

、 95 g、4-ニトロベンズアルデヒド（東京化成工業株式会社製）8.00 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート40.74 g、メタンスルホン酸（東京化成工業株式会社製）0.51 gを入れた。その後150℃まで加熱し、約15分還流撹拌した。反応終了後、シクロヘキサノン26.56 gで希釈した。この溶液をメタノール溶液中に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を9.54 g得た。得られたポリマーは式（1-13）に相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は2,500、多分散度 M_w/M_n は1.95であった。

[0087]（合成例14）

100 mL二口フラスコにジフェニルアミン（東京化成工業株式会社製）6.80 g、4-トリフルオロメチルベンズアルデヒド（東京化成工業株式会社製）7.00 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート23.49 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル10.07 g、メタンスルホン酸（東京化成工業株式会社製）0.58 gを入れた。その後150℃まで加熱し、約1.5時間還流撹拌した。反応終了後、シクロヘキサノン21.07 gで希釈した。この溶液をメタノール溶液中に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を4.76 g得た。得られたポリマーは式（1-14）に相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は103,000、多分散度 M_w/M_n は2.32であった。

[0088]（合成例15）

100 mL二口フラスコに1,1,1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン（東京化成工業株式会社製）12.00 g、p-トルアルデヒド（東京化成工業株式会社製）4.71 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート20.81 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル20.81 g、メタンスルホン酸（東京化成工業株式会社製）1.13 gを入れた。その後150℃まで加熱し、約24時間還流撹拌した。反応終了後、

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 24.08 g で希釈した。この溶液をメタノール／水＝60／40（v o l %／v o l %）に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を7.03 g 得た。得られたポリマーは式（1－15）に相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは2,100、多分散度Mw／Mnは1.61であった。

[0089]（合成例16）

100 mL ニ口フラスコに1, 1, 1－トリス（4－ヒドロキシフェニル）エタン（東京化成工業株式会社製）10.20 g、テレフタルアルデヒド酸（東京化成工業株式会社製）5.00 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 18.30 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 18.30 g、メタンスルホン酸（東京化成工業株式会社製）0.48 g を入れた。その後150℃まで加熱し、約24時間還流撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 23.74 g で希釈した。この溶液をメタノール／水＝50／50（v o l %／v o l %）に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を7.84 g 得た。得られたポリマーは式（1－16）に相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは4,000、多分散度Mw／Mnは2.17であった。

[0090]（合成例17）

100 mL ニ口フラスコに1, 1, 1－トリス（4－ヒドロキシフェニル）エタン（東京化成工業株式会社製）12.00 g、4－メチルチオベンズアルデヒド（東京化成工業株式会社製）5.96 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 29.95 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 12.83 g、メタンスルホン酸（東京化成工業株式会社製）0.38 g を入れた。その後150℃まで加熱し、約44時間還流撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 28.6

7 gで希釈した。この溶液をメタノール／水＝50／50（vol％／vol％）に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を11.9 g得た。得られたポリマーは式（1-17）に相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは2,000、多分散度Mw／Mnは1.73であった。

[0091]（合成例18）

100 mL二口フラスコに1, 1, 1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン（東京化成工業株式会社製）10.14 g、4-ニトロベンズアルデヒド（東京化成工業株式会社製）5.00 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート18.22 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル18.22 g、メタンスルホン酸（東京化成工業株式会社製）0.48 gを入れた。その後150℃まで加熱し、約24時間還流撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート23.64 gで希釈した。この溶液をメタノール／水＝50／50（vol％／vol％）に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を11.6 g得た。得られたポリマーは式（1-18）に相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは4,300、多分散度Mw／Mnは2.14であった。

[0092]（合成例19）

100 mL二口フラスコに1, 1, 1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン（東京化成工業株式会社製）12.00 g、4-トリフルオロメチルベンズアルデヒド（東京化成工業株式会社製）6.82 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート23.27 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル23.27 g、メタンスルホン酸（東京化成工業株式会社製）1.13 gを入れた。その後150℃まで加熱し、約5時間還流撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート2

7. 60 gで希釈した。この溶液をメタノール／水＝50／50（v o l %／v o l %）に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を11.1 g得た。得られたポリマーは式（1-19）に相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは4,000、多分散度Mw／Mnは1.53であった。

[0093]（合成例20）

100 mL二口フラスコにN-フェニルアントラニル酸（東京化成工業株式会社製）10.05 g、ベンズアルデヒド（東京化成工業株式会社製）5.00 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート18.35 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 18.35 g、メタンスルホン酸（東京化成工業株式会社製）0.68 gを入れた。その後150℃まで加熱し、約2時間還流撹拌した。反応終了後、シクロヘキサノン22.81 gで希釈した。この溶液をメタノール溶液中に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を7.81 g得た。得られたポリマーは式（1-20）に相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは6,300、多分散度Mw／Mnは1.78であった。

[0094]（合成例21）

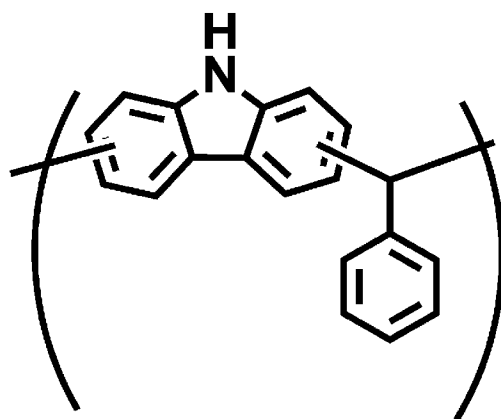
100 mL二口フラスコに3-メチルジフェニルアミン（東京化成工業株式会社製）9.50 g、ベンズアルデヒド（東京化成工業株式会社製）5.50 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート18.37 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 18.37 g、メタンスルホン酸（東京化成工業株式会社製）0.75 gを入れた。その後150℃まで加熱し、約45分還流撹拌した。反応終了後、シクロヘキサノン22.51 gで希釈した。この溶液をメタノール溶液中に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を11.5 g得た。得られたポリマーは式（1-21）に相当した。G

PCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は52,700、多分散度 M_w/M_n は8.86であった。

[0095] (比較合成例1)

100 mLニ口フラスコにカルバゾール(東京化成工業株式会社製)8.00 g、ベンズアルデヒド(東京化成工業株式会社製)5.08 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート32.36 g、メタンスルホン酸(東京化成工業株式会社製)0.92 gを入れた。その後150℃まで加熱し、約1.5時間還流撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート23.43 gで希釈した。この溶液をメタノール溶液中に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を8.92 g得た。得られたポリマーは式(2-1)に相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は32,200、多分散度 M_w/M_n は2.14であった。

[化11]



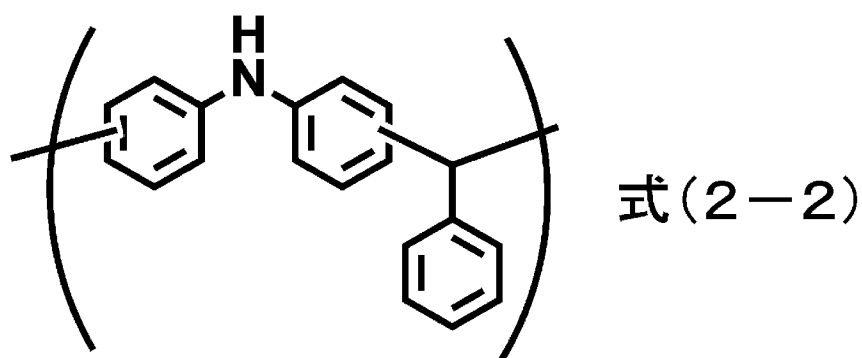
式(2-1)

[0096] (比較合成例2)

100 mLニ口フラスコにジフェニルアミン(東京化成工業株式会社製)8.77 g、ベンズアルデヒド(東京化成工業株式会社製)5.50 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート24.53 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル10.51 g、メタンスルホン酸(東京化成工業株式会社製)0.75 gを入れた。その後150℃まで加熱し、約15

分還流撹拌した。反応終了後、シクロヘキサノン 92.65 gで希釈した。この溶液をメタノール溶液中に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を8.58 g得た。得られたポリマーは式(2-2)に相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは8,400、多分散度Mw/Mnは2.38であった。

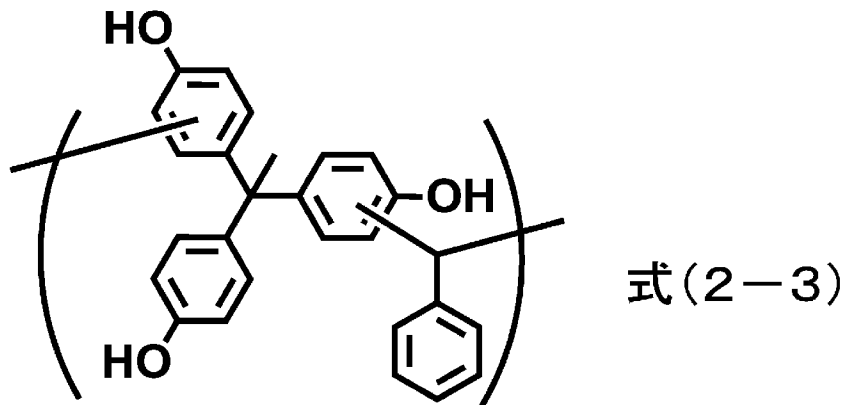
[化12]



[0097] (比較合成例3)

100 mL二口フラスコに1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(東京化成工業株式会社製)12.00 g、ベンズアルデヒド(東京化成工業株式会社製)4.16 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート19.51 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル19.51 g、メタンスルホン酸(東京化成工業株式会社製)0.56 gを入れた。その後150℃まで加熱し、約19時間還流撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート24.08 gで希釈した。この溶液をメタノール/水=50/50(vol%/vol%)溶液中に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を11.0 g得た。得られたポリマーは式(2-3)に相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは4,600、多分散度Mw/Mnは1.64であった。

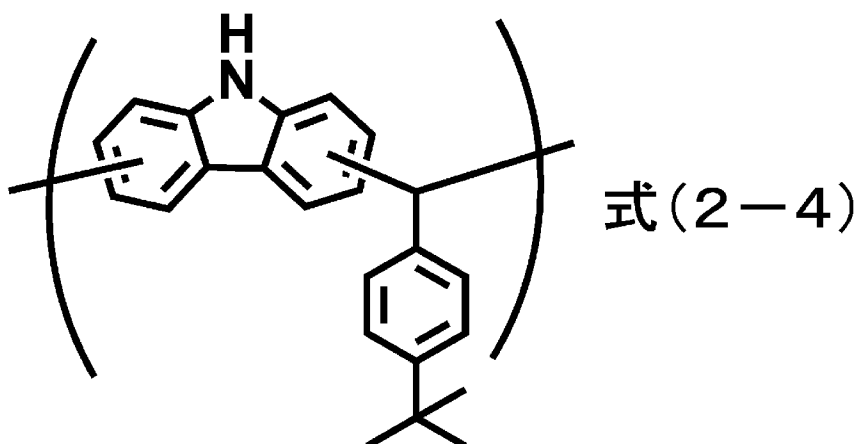
[化13]



[0098] (比較合成例4)

100 mLニ口フラスコにカルバゾール（東京化成工業株式会社製）8.00 g、4-tert-ブチルベンズアルデヒド（東京化成工業株式会社製）7.77 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート38.94 g、メタンスルホン酸（東京化成工業株式会社製）0.92 gを入れた。その後150℃まで加熱し、約1.5時間還流撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート23.21 gで希釈した。この溶液をメタノール溶液中に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を13.3 g得た。得られたポリマーは式(2-4)に相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは25,800、多分散度M_w/M_nは4.44であった。

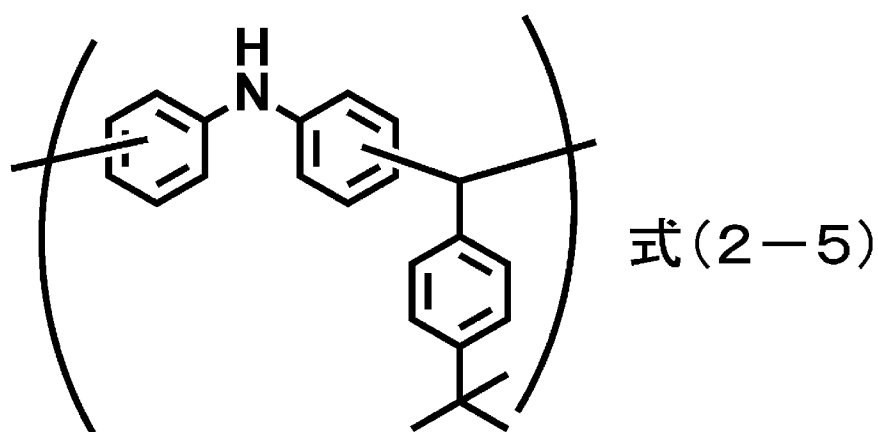
[化14]



[0099] (比較合成例5)

100 mL ニ口フラスコにジフェニルアミン (東京化成工業株式会社製) 8.34 g、4-tert-ブチルベンズアルデヒド (東京化成工業株式会社製) 8.34 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 39.24 g、メタンスルホン酸 (東京化成工業株式会社製) 0.47 g を入れた。その後 150℃ まで加熱し、約 3 時間還流撹拌した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 25.66 g で希釈した。この溶液をメタノール溶液中に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を 60℃ で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を 9.65 g 得た。得られたポリマーは式 (2-5) に相当した。GPC によりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 6,300、多分散度 M_w/M_n は 2.03 であった。

[化15]

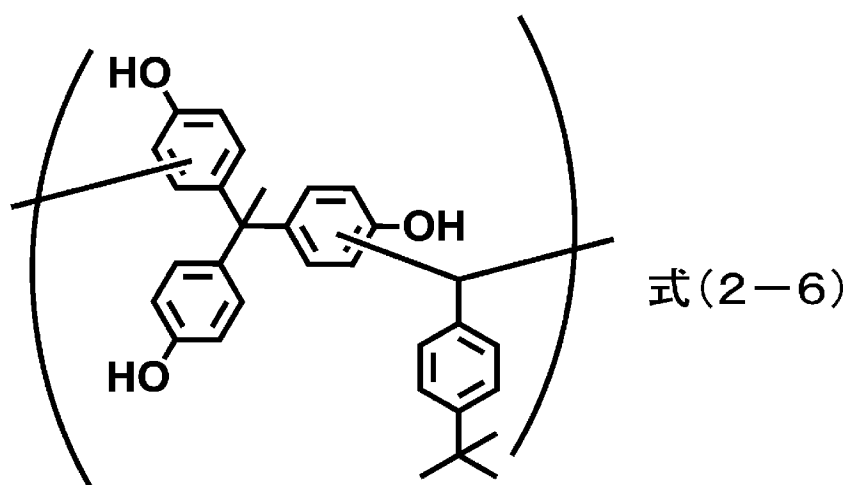


[0100] (比較合成例6)

100 mL ニ口フラスコに 1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン (東京化成工業株式会社製) 10.39 g、4-tert-ブチルベンズアルデヒド (東京化成工業株式会社製) 5.50 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 19.10 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 19.10 g、メタンスルホン酸 (東京化成工業株式会社製) 0.49 g を入れた。その後 150℃ まで加熱し、約 24 時間還流撹拌

した。反応終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 24.85 g で希釈した。この溶液をメタノール／水＝50／50（v o l %／v o l %）溶液中に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を 60℃で一晩減圧乾燥した。そして、粉末の樹脂を 10.3 g 得た。得られたポリマーは式（2－6）に相当した。GPC によりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 2,000、多分散度 M_w/M_n は 1.97 であった。

[化16]



[0101] 上記合成例及び比較合成例の各樹脂は溶剤に溶解後、陽イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマチテクノス（株））と陰イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕15JWET、オルガノ（株））を加えて、室温で4時間イオン交換処理し、イオン交換樹脂を分離後、精製した樹脂を得た。

（実施例1）

合成例1で得た樹脂 1.0 g に対して、界面活性剤としてメガファック R-40 を 0.001 g 混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 5.66 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 2.42 g に溶解させ、孔径 0.02 μm のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して、多層膜によるリソグラフィープロセスに用いるレ

ジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0102] 以下同様に実施例 2 乃至 21、比較例 1 乃至 6 を実施した。

なお、ポリマーと界面活性剤と溶剤の配合量は以下表 1 乃至 3 の通りである。

[0103] 表中、使用したポリマーはその合成例番号を記載し、界面活性剤 a = D I C (株) 製、品名：メガファック〔商品名〕R-40、フッ素系界面活性剤、溶剤 b = プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、溶剤 c = プロピレングリコールモノメチルエーテル、溶剤 d = シクロヘキサノンを示し、下段はその含有量 g を示す。

[0104] [表1]

表 1

	ポリマー	界面活性剤	溶剤	
実施例 1	合成例 1	a	b	c
	1.0 g	0.001 g	5.66 g	2.42 g
実施例 2	合成例 2	a	b	c
	1.0 g	0.001 g	5.66 g	2.42 g
実施例 3	合成例 3	a	b	c
	1.0 g	0.001 g	2.70 g	6.30 g
実施例 4	合成例 4	a	b	c
	1.0 g	0.001 g	5.66 g	2.42 g
実施例 5	合成例 5	a	b	c
	1.0 g	0.001 g	5.66 g	2.42 g
実施例 6	合成例 6	a	b	d
	1.0 g	0.001 g	3.02 g	7.07 g
実施例 7	合成例 7	a	b	c
	1.0 g	0.001 g	5.66 g	2.42 g
実施例 8	合成例 8	a	b	c
	1.0 g	0.001 g	5.66 g	2.42 g
実施例 9	合成例 9	a	b	c
	1.0 g	0.001 g	5.66 g	2.42 g
実施例 10	合成例 10	a	b	d
	1.0 g	0.001 g	1.0 g	9.01 g

[0105]

[表2]

表 2

	ポリマー	界面活性剤	溶剤	
実施例 1 1	合成例 1 1	a	b	d
	1. 0 g	0. 0 0 1 g	1. 0 g	9. 0 1 g
実施例 1 2	合成例 1 2	a	b	d
	1. 0 g	0. 0 0 1 g	1. 0 g	9. 0 1 g
実施例 1 3	合成例 1 3	a	b	d
	1. 0 g	0. 0 0 1 g	1. 0 g	9. 0 1 g
実施例 1 4	合成例 1 4	a	b	d
	1. 0 g	0. 0 0 1 g	1. 0 g	9. 0 1 g
実施例 1 5	合成例 1 5	a	b	c
	1. 0 g	0. 0 0 1 g	5. 6 6 g	2. 4 2 g
実施例 1 6	合成例 1 6	a	b	c
	1. 0 g	0. 0 0 1 g	2. 7 0 g	6. 3 0 g
実施例 1 7	合成例 1 7	a	b	c
	1. 0 g	0. 0 0 1 g	5. 6 6 g	2. 4 2 g
実施例 1 8	合成例 1 8	a	b	c
	1. 0 g	0. 0 0 1 g	2. 7 0 g	6. 3 0 g
実施例 1 9	合成例 1 9	a	b	c
	1. 0 g	0. 0 0 1 g	5. 6 6 g	2. 4 2 g
実施例 2 0	合成例 2 0	a	b	d
	1. 0 g	0. 0 0 1 g	1. 0 g	9. 0 1 g
実施例 2 1	合成例 2 1	a	b	d
	1. 0 g	0. 0 0 1 g	1. 0 g	9. 0 1 g

[0106]

[表3]

表 3

	ポリマー	界面活性剤	溶剤	
比較例 1	比較合成例 1	a	b	c
	1. 0 g	0. 0 0 1 g	5. 6 6 g	2. 4 2 g
比較例 2	比較合成例 2	a	b	d
	1. 0 g	0. 0 0 1 g	1. 0 g	9. 0 1 g
比較例 3	比較合成例 3	a	b	c
	1. 0 g	0. 0 0 1 g	5. 6 6 g	2. 4 2 g
比較例 4	比較合成例 4	a	b	c
	1. 0 g	0. 0 0 1 g	5. 6 6 g	2. 4 2 g
比較例 5	比較合成例 5	a	b	d
	1. 0 g	0. 0 0 1 g	1. 0 g	9. 0 1 g
比較例 6	比較合成例 6	a	b	c
	1. 0 g	0. 0 0 1 g	2. 7 0 g	6. 3 0 g

[0107] (レジスト溶剤への溶出試験)

実施例 1 乃至 2 1 及び比較例 1 乃至 6 で調製したレジスト下層膜形成組成物の溶液を、それぞれスピンコータ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 4 0 0 °C 9 0 秒間焼成し、レジスト下層膜（膜厚 0. 2 0 μ m）を形成した。これらレジスト下層膜をレジストに使用する溶剤である、乳酸エチル、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メチルエーテルアセテート、及びシクロヘキサノンに浸漬した。これらレジスト下層膜はこれら溶剤に不溶であった。

(膜密度の測定)

実施例 1 乃至 2 1 及び比較例 1 乃至 6 で調製したレジスト下層膜形成組成物の溶液を、それぞれスピンコータ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 4 0 0 °C 9 0 秒間焼成し、レジスト下層膜（膜厚 0. 2 0 μ m）を形成した。これらのレジスト下層膜の密度を求めるために、X線反射率測定装置（B r u k e r 製）を用いて評価した。結果を下記表に示した。

[0108]

[表4]

表 4

実施例 1	400℃焼成膜	1.29	g/cm^3
実施例 2	400℃焼成膜	1.29	g/cm^3
実施例 3	400℃焼成膜	1.30	g/cm^3
実施例 4	400℃焼成膜	1.32	g/cm^3
実施例 5	400℃焼成膜	1.30	g/cm^3
実施例 6	400℃焼成膜	1.31	g/cm^3
実施例 7	400℃焼成膜	1.28	g/cm^3
実施例 8	400℃焼成膜	1.29	g/cm^3
実施例 9	400℃焼成膜	1.31	g/cm^3
実施例 10	400℃焼成膜	1.22	g/cm^3
実施例 11	400℃焼成膜	1.17	g/cm^3
実施例 12	400℃焼成膜	1.19	g/cm^3
実施例 13	400℃焼成膜	1.19	g/cm^3
実施例 14	400℃焼成膜	1.29	g/cm^3

[0109] [表5]

表 5

実施例 15	400℃焼成膜	1.27	g/cm^3
実施例 16	400℃焼成膜	1.24	g/cm^3
実施例 17	400℃焼成膜	1.21	g/cm^3
実施例 18	400℃焼成膜	1.21	g/cm^3
実施例 19	400℃焼成膜	1.21	g/cm^3
実施例 20	400℃焼成膜	1.19	g/cm^3
実施例 21	400℃焼成膜	1.19	g/cm^3
比較例 1	400℃焼成膜	1.27	g/cm^3
比較例 2	400℃焼成膜	1.16	g/cm^3
比較例 3	400℃焼成膜	1.17	g/cm^3
比較例 4	400℃焼成膜	1.21	g/cm^3
比較例 5	400℃焼成膜	1.10	g/cm^3
比較例 6	400℃焼成膜	1.17	g/cm^3

[0110] (硬度及びヤング率の測定)

実施例 1 乃至 21 及び比較例 1 乃至 6 で調製したレジスト下層膜形成組成物の溶液を、それぞれスピンコータ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400℃90秒間焼成し、レジスト下層膜（膜厚0.20μm）を形成した。これらのレジスト下層膜の硬度とヤング率を求めるために押し込み試験機（東陽テクニカ製）を用いて評価した。結果を下記表に示した。

[0111] [表6]

表 6

		硬度 (GPa)	ヤング率 (GPa)
実施例 1	400℃焼成膜	0.65	8.3
実施例 2	400℃焼成膜	0.68	8.5
実施例 3	400℃焼成膜	0.54	8.0
実施例 4	400℃焼成膜	0.71	8.9
実施例 5	400℃焼成膜	0.68	8.8
実施例 6	400℃焼成膜	0.45	6.8
実施例 7	400℃焼成膜	0.71	8.9
実施例 8	400℃焼成膜	0.63	8.4
実施例 9	400℃焼成膜	0.70	9.0
実施例 10	400℃焼成膜	0.70	10.6
実施例 11	400℃焼成膜	0.65	10.2
実施例 12	400℃焼成膜	0.70	10.4
実施例 13	400℃焼成膜	0.56	8.6
実施例 14	400℃焼成膜	0.15	3.3

[0112]

[表7]

表 7

		硬度 (GPa)	ヤング率 (GPa)
実施例 15	400℃焼成膜	0.68	10.5
実施例 16	400℃焼成膜	0.69	11.1
実施例 17	400℃焼成膜	0.72	11.2
実施例 18	400℃焼成膜	0.73	11.2
実施例 19	400℃焼成膜	0.54	8.9
実施例 20	400℃焼成膜	0.58	9.0
実施例 21	400℃焼成膜	0.59	9.5
比較例 1	400℃焼成膜	0.50	8.2
比較例 2	400℃焼成膜	0.50	8.9
比較例 3	400℃焼成膜	0.51	8.4
比較例 4	400℃焼成膜	0.52	7.6
比較例 5	400℃焼成膜	0.51	9.5
比較例 6	400℃焼成膜	0.50	8.9

[0113] (Wiggling 耐性評価)

実施例 2、4、9 及び比較例 4 乃至 6 で調製した各レジスト下層膜形成組成物の溶液を、スピナーを用いてそれぞれ酸化ケイ素被膜付きシリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上で 400℃90 秒間焼成しレジスト下層膜（膜厚 200 nm）を形成した。レジスト下層膜上にシリコンハードマスク形成組成物溶液を塗布し、240℃で 1 分間焼成しシリコンハードマスク層（膜厚 30 nm）を形成した。その上にレジスト溶液を塗布し、100℃で 1 分間焼成しレジスト層（膜厚 150 nm）を形成した。マスクを用いて波長 193 nm で露光し、露光後加熱 PEB（105℃で 1 分間）を行った後、現像してレジストパターンを得た。その後、フッ素系ガス（成分は CF_4 ）でドライエッチングを行い、レジストパターンをハードマスクに転写した。その後、酸素系ガス（成分は O_2 ）でドライエッチングを行い、レジストパターンを本発明のレジスト下層膜に転写した。その後、フッ素系ガス（成分は C_4F_8 ）でドライエッチングを行い、シリコンウエハー上の酸化ケイ素被膜の除去を行った。その時のそれぞれのパターン形状を観察した。

パターン幅が狭まるにしたがいw i g g l i n gという不規則なパターンの曲がりが発生しやすくなるが、上記の実施例のレジスト下層膜形成組成物を用いて上述工程を行いw i g g l i n gを生じ始めるパターン幅を電子顕微鏡で観測した。

w i g g l i n gが発生することで忠実なパターンに基づく基板加工ができなくなるため、w i g g l i n gが発生する直前のパターン幅（限界パターン幅）により基板加工をする必要がある。w i g g l i n gが発生し始める限界パターン幅は、その値が狭ければ狭いほど微細な基板の加工が可能となる。

解像度の測定には測長走査型電子顕微鏡（日立製作所製）を用いた。測定結果を下記表に示した。

[0114] [表8]

表 8

		W i g g l i n g (nm)
実施例 2	4 0 0℃焼成膜	4 3. 3
実施例 4	4 0 0℃焼成膜	4 3. 5
実施例 9	4 0 0℃焼成膜	4 3. 9
比較例 4	4 0 0℃焼成膜	4 7. 5
比較例 5	4 0 0℃焼成膜	5 2. 5
比較例 6	4 0 0℃焼成膜	4 7. 1

[0115] 実施例 2、4、及び 9 と、比較例 4 とについて対比すると、カルバゾールノボラック樹脂を構成するベンゼン環に 2 種類以上の特定の化学基（a）、（b）、（c）が置換している実施例 2、4、及び 9 は膜密度、硬度、ヤング率において比較例 4 に比べて高く、それらの数値に比例してW i g g l i n gが発生する最小パターンサイズは小さいので、W i g g l i n g耐性が向上しエッチング耐性も向上する。

また、比較例 4 乃至 6 で対比すると、カルバゾールノボラック樹脂（比較例 4）はジフェニルアミンノボラック樹脂（比較例 5）と、多価フェノールノボラック樹脂（比較例 6）に比べて膜密度、硬度、ヤング率において高く、

それらの数値に比例してWigglingが発生する最小パターンサイズもほぼ同等か又は小さくなっている。カルバゾールノボラック樹脂（比較例4）について上述の傾向があり、ジフェニルアミンノボラック樹脂（比較例5）と、多価フェノールノボラック樹脂（比較例6）についても同様に、ノボラック樹脂を構成するベンゼン環に2種類以上の特定の化学基（a）、（b）、（c）が置換することで膜密度、硬度、ヤング率の向上と、それらの数値に比例してWigglingが発生する最小パターンサイズは小さくなり、Wiggling耐性が向上しエッチング耐性も向上する。

以上のことから、ベンゼン環に2種類以上の上記特定の化学基が置換することにより、膜密度、硬度、ヤング率の向上と、それに伴うWiggling耐性が向上しエッチング耐性が向上する。これはカルバゾールノボラック樹脂を用いたレジスト下層膜だけでなく、ノボラック樹脂を用いたレジスト下層膜に共通する効果と考えられる。

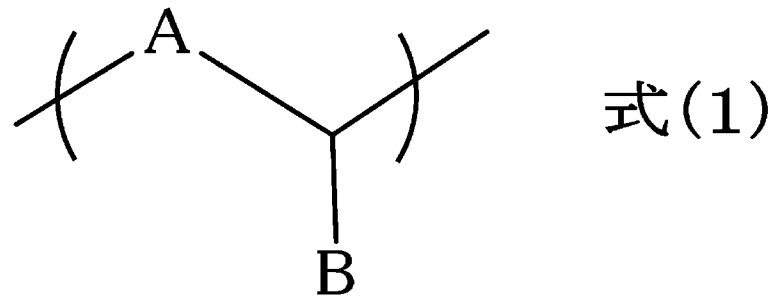
産業上の利用可能性

[0116] 本発明により膜密度、硬度、ヤング率、Wiggling耐性（高い曲がり耐性）が高く、それにより高いエッチング耐性を有するレジスト下層膜を形成するためのレジスト下層膜形成組成物が得られる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）：

[化1]



（式（１）において、基Ａ及び基Ｂはそれぞれ独立して、芳香族環、縮合芳香族環、又は縮合芳香族ヘテロ環を有する有機基であって、酸化により質量増を生じる化学基（ａ）、加熱により架橋形成を生じる化学基（ｂ）、及び硬化中に相分離を誘発する化学基（ｃ）からなる群より選ばれた同種又は異種の２つ以上の１価又は２価の化学基が、該基Ａもしくは基Ｂ又はその両方の基中の、芳香族環、縮合芳香族環、又は縮合芳香族ヘテロ環上の炭素原子に結合する水素原子と、それぞれ置換した構造を有する有機基であり、前記化学基が２価の場合、前記環同士は該化学基を介して結合もしくは該化学基とともに縮合していてもよい。）で表される繰り返し単位構造を有するノボラック樹脂を含むレジスト下層膜形成組成物。

[請求項2] 芳香族環、縮合芳香族環、又は縮合芳香族ヘテロ環を有する有機基が、１又は複数のベンゼン環、ナフタレン環、又はベンゼン環とヘテロ環との縮合環を有する有機基である請求項１に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項3] 式（１）のノボラック樹脂が、化学基（ａ）、化学基（ｂ）、化学基（ｃ）、化学基（ａ）と化学基（ｂ）の組み合わせ、化学基（ａ）と化学基（ｃ）の組み合わせ、化学基（ｂ）と化学基（ｃ）の組み合わせ、化学基（ａ）と化学基（ｂ）と化学基（ｃ）の組み合わせ、から

選ばれた2種類以上の化学基で芳香族環、縮合芳香族環、又は縮合芳香族ヘテロ環の水素原子をそれぞれ置換した構造を有するノボラック樹脂である請求項1又は請求項2に記載のレジスト下層膜形成組成物。

- [請求項4] 式(1)で表されるノボラック樹脂は、化学基(b)から選ばれた同種又は異種の2つの化学基、又は化学基(a)と化学基(b)からそれぞれ選ばれた2種類の化学基が、基A及び基Bの両方の基中の芳香族環、縮合芳香族環、又は縮合芳香族ヘテロ環上の炭素原子に結合する少なくとも1つの水素原子とそれぞれ置換して、単位構造中に2種類の化学基が導入された構造を有するものである請求項3に記載のレジスト下層膜形成組成物。
- [請求項5] 化学基(a)がメチル基、スルフィド基、又はその組み合わせである請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物。
- [請求項6] 化学基(b)がアミノ基、カルボキシ基、カルボン酸アルキルエステル基、ニトロ基、ヒドロキシ基、エーテル基、又はその組み合わせである請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物。
- [請求項7] 化学基(c)がフルオロアルキル基である請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物。
- [請求項8] 更に架橋剤を含む請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物。
- [請求項9] 更に酸及び／又は酸発生剤を含む請求項1乃至請求項8のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物。
- [請求項10] 請求項1乃至請求項9のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し焼成することによって得られるレジスト下層膜の製造方法。
- [請求項11] 半導体基板上に請求項1乃至請求項9のいずれか1項に記載のレジス

ト下層膜形成組成物からレジスト下層膜を形成する工程、その上にレジスト膜を形成する工程、光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、形成されたレジストパターンにより該下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法。

[請求項12] 半導体基板上に請求項1乃至請求項9のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物からレジスト下層膜を形成する工程、その上にハードマスクを形成する工程、更にその上にレジスト膜を形成する工程、光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、形成されたレジストパターンによりハードマスクをエッチングする工程、パターン化されたハードマスクにより該下層膜をエッチングする工程、及びパターン化されたレジスト下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/016406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/11(2006.01)i, C08G12/08(2006.01)i, C08G12/26(2006.01)i, G03F7/26(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)

G03F7/09, G03F7/11

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/047516 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 04 April 2013 (04.04.2013), claims; paragraphs [0024], [0026], [0044] to [0054], [0087]; paragraph [0094], example 6 & US 2014/0235059 A1 claims; paragraphs [0070], [0093] to [0103], [0155] to [0156]; paragraph [0164], example 6 & CN 103827159 A & KR 10-2014-0069163 A & TW 201333057 A	1-12
X	JP 2014-029435 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 13 February 2014 (13.02.2014), claims; paragraphs [0033], [0041] to [0048]; paragraphs [0063] to [0068], examples 1 to 4 (Family: none)	1-12

☒ 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

"I" 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 July 2017 (04.07.17)

Date of mailing of the international search report
11 July 2017 (11.07.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/016406

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/030579 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 27 February 2014 (27.02.2014), claims; paragraphs [0027], [0029] to [0035], [0056]; paragraph [0059], example 7; paragraph [0061] & US 2015/0184018 A1 claims; paragraphs [0076] to [0083], [0113]; paragraph [0126], example 7 & CN 104541205 A & KR 10-2015-0045998 A & TW 201420667 A	1-3, 5-12
X	WO 2013/005797 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 10 January 2013 (10.01.2013), claims; paragraphs [0039] to [0046], [0069]; paragraph [0073], example 4 & US 2014/0235060 A1 claims; paragraphs [0062] to [0071], [0100] to [0101]; paragraph [0107], example 4 & CN 103635858 A & KR 10-2014-0051931 A & TW 201305238 A	1-12
X	WO 2014/007079 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 09 January 2014 (09.01.2014), claims; paragraphs [0019], [0053]; paragraph [0055], example 5; paragraphs [0060] to [0061] & US 2015/0194312 A1 claims; paragraphs [0031], [0075]; paragraph [0081], example 5 & CN 104412163 A & KR 10-2015-0022880 A & TW 201415170 A	1-12
A	WO 2016/013598 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 28 January 2016 (28.01.2016), claims & CN 106575082 A & KR 10-2017-0035883 A & TW 201621462 A	1-12
A	WO 2010/147155 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 23 December 2010 (23.12.2010), claims; paragraph [0023] & JP 5641253 B2 & US 2012/0077345 A1 claims; paragraph [0082] & US 2013/0122710 A1 & EP 2444431 A1 & SG 176777 A & CN 102803324 A & TW 201120075 A & KR 10-2012-0038447 A	1-12

The invention in claims 1-3 and 5-12 relates to a composition which includes a novolak resin having a repeating unit structure substituted by two or more, mono- or divalent chemical groups of the same or different kinds selected from the group consisting of chemical groups (a), (b), and (c). However, the modes disclosed in the meaning of PCT Article 5 are limited to the case where the novolak resin is one in which the repeating unit structure has been substituted by at least one chemical group (b).

Since the chemical groups (b) are ones "which form a crosslink upon heating", the presence or absence of a chemical group (b) is considered to greatly affect the film density, hardness, Young's modulus, etc. which are the problem of the present invention, in view of technical knowledge which was common at the time of the filing of the present application. Consequently, the modes cannot be generalized or extended to the invention in claims 1-3 and 5-12, which involves the novolak resin substituted by no chemical groups (b).

Therefore, the invention in claims 1-3 and 5-12 lacks a support in the meaning of PCT Article 6. A search was hence made only for the case where the novolak resin is one in which the repeating unit structure has been substituted by at least one chemical group (b).

The meanings of the "chemical groups (a) which cause an increase in mass upon oxidation", "chemical groups (b) which form a crosslink upon heating", and "chemical groups (c) which induce phase separation during curing" given in claim 1 are unclear.

Specifically, with respect to the wording "cause an increase in mass upon oxidation", oxidation conditions and the like are unclear.

Furthermore, it is considered from the description of the present application (see paragraphs [0098]-[0100], etc.) that methyl is regarded as "a chemical group (a) which causes an increase in mass upon oxidation", whereas t-butyl, which belongs to similar alkyl groups, is not regarded as "a chemical group (a) which causes an increase in mass upon oxidation". However, the basis therefor is unclear.

The wording "chemical groups (b) which form a crosslink upon heating" is unclear as to what the chemical groups (b) form a crosslink with.

Even if the wording means self-crosslinking, the groups specifically enumerated in paragraph [0025] and claim 6 of the description of the present application are not generally regarded as self-crosslinkable groups in view of technical knowledge which was common at the time of the filing of the present application.

As such, with respect to what heating conditions the crosslinks are formed under, the basis therefor or the degree thereof is unclear.

The wording "chemical groups (c) which induce phase separation during curing" is unclear as to the conditions to be used during the curing.

With respect to whether phase separation is actually needed or whether the ability to induce phase separation is the only property required, the basis therefor or the degree thereof is unclear.

Therefore, a search was made only for the subject matter wherein the chemical groups are ones specifically enumerated in paragraphs [0024]-[0027] of the description.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/11(2006.01)i, C08G12/08(2006.01)i, C08G12/26(2006.01)i, G03F7/26(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（IPC））

Int.Cl. G03F7/09, G03F7/11

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	W0 2013/047516 A1（日産化学工業株式会社）2013.04.04, 請求の範囲, [0024], [0026], [0044] - [0054], [0087], [0094] 実施例6 & US 2014/0235059 A1, Claims, [0070], [0093]-[0103], [0155]-[0156], [0164] Example 6 & CN 103827159 A & KR 10-2014-0069163 A & TW 201333057 A	1-12

☒ 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

04.07.2017

国際調査報告の発送日

11.07.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

倉持 俊輔

2H

3209

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

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
X	JP 2014-029435 A (日産化学工業株式会社) 2014. 02. 13, [特許請求の範囲], [0033], [0041] – [0048], [0063] – [0068] 実施例1 – 4 (ファミリーなし)	1-12
X	WO 2014/030579 A1 (日産化学工業株式会社) 2014. 02. 27, 請求の範囲, [0027], [0029] – [0035], [0056], [0059] 実施例7, [0061] & US 2015/0184018 A1, Claims, [0076]–[0083], [0113], [0126] Example 7 & CN 104541205 A & KR 10-2015-0045998 A & TW 201420667 A	1-3, 5-12
X	WO 2013/005797 A1 (日産化学工業株式会社) 2013. 01. 10, 請求の範囲, [0039] – [0046], [0069], [0073] 実施例4 & US 2014/0235060 A1, Claims, [0062]–[0071], [0100]–[0101], [0107] Example 4 & CN 103635858 A & KR 10-2014-0051931 A & TW 201305238 A	1-12
X	WO 2014/007079 A1 (日産化学工業株式会社) 2014. 01. 09, 請求の範囲, [0019], [0053], [0055] 実施例5, [0060] – [0061] & US 2015/0194312 A1, Claims, [0031], [0075], [0081] Example 5 & CN 104412163 A & KR 10-2015-0022880 A & TW 201415170 A	1-12
A	WO 2016/013598 A1 (日産化学工業株式会社) 2016. 01. 28, 請求の範囲 & CN 106575082 A & KR 10-2017-0035883 A & TW 201621462 A	1-12
A	WO 2010/147155 A1 (日産化学工業株式会社) 2010. 12. 23, 請求の範 囲, [0023] & JP 5641253 B2 & US 2012/0077345 A1, Claims, [0082] & US 2013/0122710 A1 & EP 2444431 A1 & SG 176777 A & CN 102803324 A & TW 201120075 A & KR 10-2012-0038447 A	1-12

請求項1-3, 5-12に係る発明は、化学基(a), (b)及び(c)からなる群より選ばれた同種又は異種の2つ以上の1価又は2価の化学基で置換された繰り返し単位構造を有するノボラック樹脂を用いるものであるが、PCT第5条の意味において開示されているのは、化学基(b)で少なくとも1つは置換されたノボラック樹脂のみである。

化学基(b)は、「加熱により架橋形成を生じる」ものであるから、本願出願時の技術常識に照らして、化学基(b)の有無は、本願発明の課題である膜密度、硬度、ヤング率等に大きく影響すると考えられるため、化学基(b)で置換されないノボラック樹脂を包含する請求項1-3, 5-12に係る発明まで一般化ないし拡張することができるとはいえない。

したがって、請求項1-3, 5-12に係る発明は、PCT第6条の意味での裏付けを欠いているため、調査は、化学基(b)で少なくとも1つ置換されたノボラック樹脂に限定して行った。

請求項1に記載の「酸化により質量増を生じる化学基(a)」、「加熱により架橋形成を生じる化学基(b)」及び「硬化中に相分離を誘発する化学基(c)」の意味内容は不明瞭である。

すなわち、「酸化により質量増を生じる」において、酸化の条件等が不明である。また、本願明細書を参酌しても、一方でメチル基は「酸化により質量増を生じる化学基(a)」とされ、他方で類似のアルキル基に属するt-ブチル基は「酸化により質量増を生じる化学基(a)」とされていないと認められる([0098] - [0100]等を参照。)ところ、その基準が不明瞭である。

「加熱により架橋形成を生じる化学基(b)」において、何と架橋形成するのか不明である。また、仮に自己架橋をを意味しているとしても、本願明細書[0025]及び請求項6に記載の具体的に列挙される基は、本願出願時における技術常識に照らして、一般的には自己架橋するような基ではないと考えられる。してみると、どのような加熱条件により架橋形成するのか、その基準ないし程度が不明瞭である。

「硬化中に相分離を誘発する化学基(c)」において、硬化中の条件が不明である。

また、実際に相分離を生じる必要があるのか、相分離を誘発し得る性質のみあれば足りるのか、その基準ないし程度が不明瞭である。

したがって、調査は、明細書[0024] - [0027]の具体的に列挙された化学基に限定して行った。