

(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
2014 年 11 月 20 日(20.11.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/185335 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) *G03F 7/26* (2006.01)
C08G 14/073 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/062352
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 8 日(08.05.2014)
- (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 2013-101345 2013 年 5 月 13 日(13.05.2013) 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: 遠藤 貴文(ENDO, Takafumi); 〒9392792 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). 橋本圭祐(HASHIMOTO, Keisuke); 〒9392792 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). 西巻 裕和(NISHIMAKI, Hirokazu); 〒9392792 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). 坂本 力丸(SAKAMOTO, Rikimaru); 〒9392792 富山県富山市

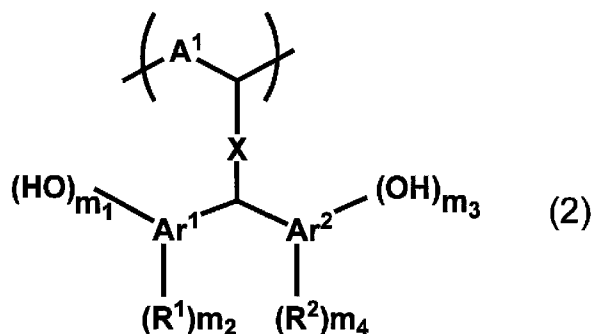
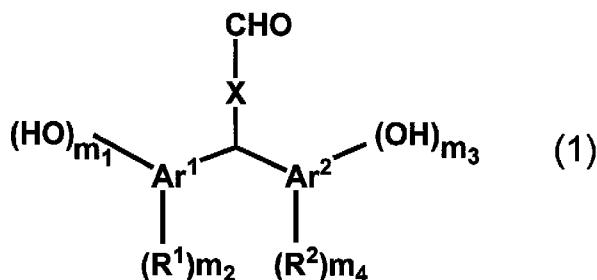
婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP).

- (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (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

[続葉有]

(54) Title: NOVOLAC-RESIN-CONTAINING COMPOSITION FOR FORMING RESIST UNDERLAYER FILM USING BISPHENOL ALDEHYDE

(54) 発明の名称: ビスフェノールアルデヒドを用いたノボラック樹脂含有レジスト下層膜形成組成物



(57) Abstract: [Problem] To provide a composition for forming a resist underlayer film, for forming a resist underlayer film which has high dry-etching resistance and wiggling resistance and realizes good planarization properties or embedding properties with respect to a level difference or a relief part. [Solution] A composition for forming a resist underlayer film, including a resin obtained by reacting an organic compound (A) including an aromatic ring, and an aldehyde (B) having a structure which has at least two aromatic carbon ring groups having a phenolic hydroxy group and in which the aromatic carbon ring groups are bonded via a tertiary carbon atom. The aldehyde (B) is represented by formula (1), where Ar¹ and Ar² each represent a C₆-C₄₀ aryl group. The obtained resin is represented by formula (2). The organic compound (A) including an aromatic ring is an aromatic amine or a compound containing a phenolic hydroxy group. A solvent is further included. An acid and/or an acid generator, and a cross-linking agent are further included. A resist pattern formation method used to manufacture a semiconductor, including a step for applying, on a semiconductor substrate, the composition for forming a resist underlayer film, firing the applied composition, and forming an underlayer film.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/185335 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, 添付公開書類:
MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】 高いドライエッチング耐性とウイグリング耐性を有し、段差や凹凸部に対して良好な平坦化性や埋込性を発現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】 芳香族環を含む有機化合物Aと、フェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族炭素環基を少なくとも2つ有し、そして該芳香族炭素環基が3級炭素原子を介して結合した構造を有するアルデヒドBとの反応により得られる樹脂を含むレジスト下層膜形成組成物。アルデヒドBが下記式(1)である。A_r¹及びA_r²はそれぞれ炭素原子数6乃至40のアリール基を示す。得られる樹脂が式(2)である。芳香族環を含む有機化合物Aが芳香族アミン、又はフェノール性ヒドロキシ基含有化合物である。更に溶剤を含む。更に酸及び／又は酸発生剤、架橋剤を含む。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して下層膜を形成する工程を含む半導体の製造に用いられるレジストパターンの形成方法。

明 細 書

発明の名称：

ビスフェノールアルデヒドを用いたノボラック樹脂含有レジスト下層膜形成組成物

技術分野

[0001] 本発明は、半導体基板加工時に有効なリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物、並びに該レジスト下層膜形成組成物を用いるレジストパターン形成法、及び半導体装置の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来から半導体デバイスの製造において、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウェ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ェ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）へと短波長化されてきている。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となり、フォトレジストと被加工基板の間に反射防止膜（BottomAnti-ReflectiveCoating、BARC）を設ける方法が広く適用されるようになってきた。また、更なる微細加工を目的として、活性光線に極端紫外線（EUV、13.5nm）や電子線（EB）を用いたリソグラフィー技術の開発も行われている。EUVリソグラフィーやEBリソグラフィーでは一般的に基板からの乱反射や定在波が発生しないために特定の反射防止膜を必要としないが、レジストパターンの解像性や密着性の改善を目的とした補助膜として、レジスト下層膜は広く検討され始めている。

[0003] 一方、レジストパターンの微細化が進行するにしたがい、レジストの薄膜化が必要不可欠となっている。これは、微細化による解像度の低下や形成されるレジストパターンが倒壊しやすくなるためである。そのため、基板加工に必要なレジストパターン膜厚を維持することが難しくなり、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必要が生じた。このようなレジスト膜厚の薄膜化を目的に、レジスト下層膜を少なくとも2層形成し、該レジスト下層膜をエッチングマスクとして使用するリソグラフィーフローセスが用いられている。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エッチングガス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用いられる。リソグラフィーフローセス用のレジスト下層膜としては、ドライエッチング工程におけるエッチングガス（例えばフルオロカーボン）に対して高い耐エッチング性を有することなどが求められる。

[0004] 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。

ポリビニル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、及び特許文献3を参照）。

フルオレンフェノールノボラック樹脂を用いたレジスト下層膜形成組成物が開示されている（例えば、特許文献4参照）。

フルオレンナフトールノボラック樹脂を用いたレジスト下層膜形成組成物が開示されている（例えば、特許文献5参照）。

フルオレンフェノールとアリールアルキレンを繰り返し単位とする樹脂を含むレジスト下層膜形成組成物が開示されている（例えば、特許文献6、特許文献7参照）。

カルバゾールノボラックを用いたレジスト下層膜形成組成物が開示されてい

る（例えば、特許文献8参照）。

多核フェノールノボラックを用いたレジスト下層膜形成組成物が開示されている（例えば、特許文献9）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平2－293850号

特許文献2：特開平1－154050号

特許文献3：特開平2－22657号

特許文献4：特開2005－128509

特許文献5：特開2007－199653

特許文献6：特開2007－178974

特許文献7：米国特許第7378217号

特許文献8：国際公開パンフレットWO2010／147155

特許文献9：特開2006－259249

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年、レジストパターンの微細化に伴い、エッチングマスクとなるレジスト下層膜では、それをマスクとして下地基板を加工するドライエッチング工程において、ウィグリング（wiggling）と呼ばれるレジスト下層膜の不規則なパターンの曲がりが発生することで、所望のパターンを下地基板に転写することが困難となる問題が生じている。したがって、エッチングマスクとなるレジスト下層膜では、微細パターンにおいてもパターン曲がりの発生を抑制できるような高いパターン曲がり耐性を有するレジスト下層膜が必要とされている。

[0007] また、前記レジスト下層膜形成組成物はレジスト組成物と同様にスピナーを用いて成膜することが生産性、経済性の観点からも望ましい。しかし、このような塗布型レジスト下層膜形成組成物では、良好な塗布性を達成

するために、レジスト下層膜形成組成物の主要成分であるポリマー樹脂、架橋剤、架橋触媒等を適当な溶剤に溶解させる必要が生じる。このような溶剤としては、レジスト形成組成物に用いられるプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）やプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、シクロヘキサノン等が代表的な溶剤として挙げられ、レジスト下層膜形成組成物はこれら溶剤に対して良好な溶解性を有する必要がある。

[0008] さらに、前記レジスト下層膜形成組成物を用いてレジスト下層膜を成膜する焼成工程においては、前記ポリマー樹脂や架橋剤、架橋触媒等の低分子化合物に由来する昇華成分（昇華物）が発生することが新たな問題となっている。このような昇華物は、半導体デバイス製造工程において、成膜装置内に付着、蓄積されることによって装置内を汚染し、それがウェハー上に異物として付着することで欠陥（ディフェクト）等の発生要因となることが懸念される。したがって、焼成工程においてレジスト下層膜から発生する昇華物を抑制するようなレジスト下層膜組成物が求められている。

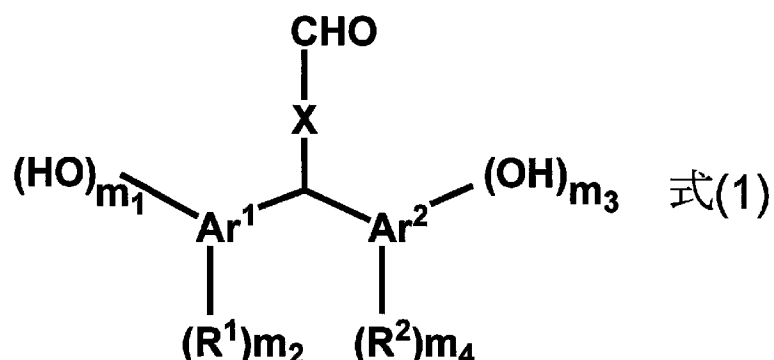
[0009] 本発明は、このような課題解決に基づいてなされたものであり、従来の高いドライエッチング耐性を有するレジスト下層膜で発生する下地基板加工時のパターン曲がりを抑制し、さらには良好な塗布成膜性を発現するためのレジスト溶剤への高い溶解性と成膜時に発生する昇華物を低減することが可能なレジスト下層膜形成組成物、並びに該レジスト下層膜形成組成物を用いたレジストパターン形成法、及び半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は第1観点として、芳香族環を含む有機化合物Aと、フェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族炭素環基を少なくとも2つ有し、そして該芳香族炭素環基が3級炭素原子を介して結合した構造を有するアルデヒドBとの反応により得られる樹脂を含むレジスト下層膜形成組成物、
第2観点として、フェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族炭素環基を少な

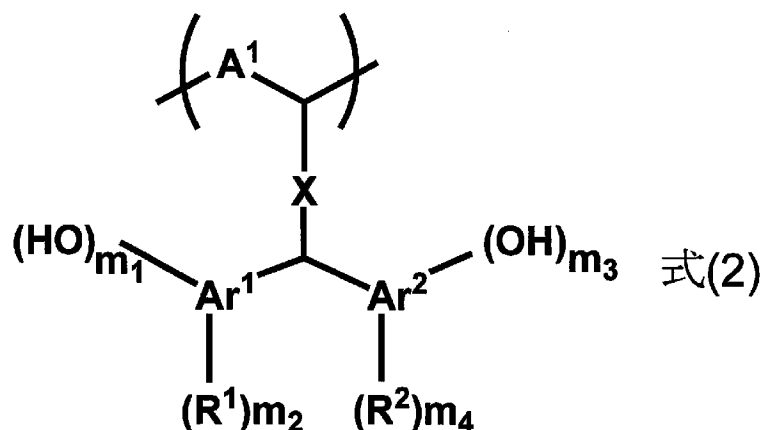
くとも2つ有し、そして該芳香族炭素環基が3級炭素原子を介して結合した構造を有するアルデヒドBが下記式(1)：

[化1]



(式(1)中、Xは単結合、炭素原子数1乃至10のアルキレン基、又は炭素原子数6乃至40のアリーレン基を表し、Ar¹及びAr²はそれぞれ炭素原子数6乃至40のアリール基を示す。R¹及びR²はそれぞれ炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至10のアルケニル基、炭素原子数6乃至40のアリール基、上記Ar¹基、上記Ar²基、シアノ基、ニトロ基、-Y-Z基、ハロゲン原子、又はそれらの組みあわせを示す。Yは酸素原子、硫黄原子、又はカルボニル基を示し、Zは炭素原子数6乃至40のアリール基を示す。m₁及びm₃はそれぞれ1乃至(3+2n)の整数を示す。m₂及びm₄はそれぞれ0乃至(2+2n)の整数を示す。(m₁+m₂)及び(m₃+m₄)は1乃至(3+2n)の整数を示す。ただしnはAr¹及びAr²で示されるアリール基のベンゼン環の縮合数を示す。)で表される化合物である第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、得られる樹脂が式(2)：

[化2]



(式(2)中、 A^1 は芳香族環を含む有機化合物Aに由来する基を示し、 X は単結合、炭素原子数1乃至10のアルキレン基、又は炭素原子数6乃至40のアリーレン基を表し、 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ炭素原子数6乃至40のアリール基を示す。 R^1 及び R^2 はそれぞれ炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至10のアルケニル基、炭素原子数6乃至40のアリール基、上記 Ar^1 基、上記 Ar^2 基、シアノ基、ニトロ基、 $-Y-Z$ 基、ハロゲン原子、又はそれらの組みあわせを示す。 Y は酸素原子、硫黄原子、又はカルボニル基を示し、 Z は炭素原子数6乃至40のアリール基を示す。 m_1 及び m_3 はそれぞれ1乃至 $(3+2n)$ の整数を示す。 m_2 及び m_4 はそれぞれ0乃至 $(2+2n)$ の整数を示す。 (m_1+m_2) 及び (m_3+m_4) は1乃至 $(3+2n)$ の整数を示す。ただし n は Ar^1 及び Ar^2 で示されるアリール基のベンゼン環の縮合数を示す。)で表される単位構造を有する樹脂である第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、芳香族環を含む有機化合物Aが芳香族アミンである第1観点乃至第3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5観点として、芳香族アミンが、アニリン、ナフチルアミン、フェニルナフチルアミン、又はカルバゾールである第4観点に記載のレジスト下層膜形成組成物、

第6観点として、芳香族環を含む有機化合物Aがフェノール性ヒドロキシ基含有化合物である第1観点乃至第3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、フェノール性ヒドロキシ基含有化合物がフェノール、ジヒドロキシベンゼン、トリヒドロキシベンゼン、ヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシナフタレン、又はトリヒドロキシナフタレンである第6観点に記載のレジスト下層膜形成組成物、

第8観点として、更に溶剤を含む第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、更に架橋剤を含む第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、

第11観点として、第1観点乃至第10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、

第12観点として、第1観点乃至第10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してレジスト下層膜を形成する工程を含む半導体の製造に用いられるレジストパターンの形成方法、

第13観点として、半導体基板上に第1観点乃至第10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により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含む半導体装置の製造方法、

第14観点として、半導体基板に第1観点乃至第10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により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含む半導体装置の製造方法、及び

第15観点として、ハードマスクが無機物の蒸着によるものである第14観点到に記載の製造方法である。

発明の効果

[0011] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は、前記レジスト膜厚の薄膜化を目的としたレジスト下層膜を少なくとも2層形成し、該レジスト下層膜をエッチングマスクとして使用するリソグラフィープロセスに対して有効であり、フルオロカーボンのようなエッチングガスに対して高いドライエッチング耐性を持つだけでなく、本発明のレジスト下層膜を用いて基板を加工する際、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。

特に、本発明のレジスト下層膜形成組成物は、レジスト溶剤への溶解性が高く、スピコート性に優れた塗布型組成物である。そして、本発明の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は、被膜して焼成後、それらレジスト溶剤に再溶解することはない。さらには、レジスト下層膜形成組成物を焼成して成膜する工程において、ポリマー樹脂や架橋剤、架橋触媒等の低分子化合物に由来する昇華成分（昇華物）の発生を低減することができる。また、本発明のレジスト下層膜形成組成物は、下地基板を加工するドライエッチング工程において、レジスト下層膜のウイグリング（不規則なパターンの曲がり）の発生を抑制することができる。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。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明は芳香族環を含む有機化合物Aと、フェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族炭素環基を少なくとも2つ有し、そして該芳香族炭素環基が3級炭素原子を介して結合した構造を有するアルデヒドBとの反応により得られ

る樹脂を含むレジスト下層膜形成組成物である。

[0013] 本発明において上記のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物は上記樹脂と溶剤を含む。そして、必要に応じて架橋剤、酸、酸発生剤、界面活性剤等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か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%、または50乃至95質量%、または50乃至90質量%の割合で含有することができる。

[0014] 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。

[0015] フェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族炭素環基を少なくとも2つ有し、そして該芳香族炭素環基が3級炭素原子を介して結合した構造を有するアルデヒドBは式(1)の構造を有するアルデヒドを例示することができる。式(1)中で、Xは単結合、炭素原子数1乃至10のアルキレン基、又は炭素原子数6乃至40のアリーレン基を表し、 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ炭素原子数6乃至40のアリール基を示す。 R^1 及び R^2 はそれぞれ炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至10のアルケニル基、炭素原子数6乃至40のアリール基、上記 Ar^1 基、上記 Ar^2 基、シアノ基、ニトロ基、 $-Y-Z$ 基、ハロゲン原子、又はそれらの組みあわせを示す。Yは酸素原子、硫黄原子、又はカルボニル基を示し、Zは炭素原子数6乃至40のアリール基を示す。 m_1 及び m_3 はそれぞれ1乃至 $(3+2n)$ の整数を示す。 m_2 及び m_4 はそれぞれ0乃至 $(2+2n)$ の整数を示す。 (m_1+m_2) 及び (m_3+m_4) は1乃至 $(3+2n)$ の整数を示す。ただしnは Ar^1 及び Ar^2 で示されるアリール基のベンゼン環の縮合数を示す。

[0016] 上記アルキル基としては炭素原子数1乃至10のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロブチル基

、 1-メチル-シクロプロピル基、 2-メチル-シクロプロピル基、 n-ペンチル基、 1-メチル-n-ブチル基、 2-メチル-n-ブチル基、 3-メチル-n-ブチル基、 1, 1-ジメチル-n-プロピル基、 1, 2-ジメチル-n-プロピル基、 2, 2-ジメチル-n-プロピル基、 1-エチル-n-プロピル基、 シクロペンチル基、 1-メチル-シクロブチル基、 2-メチル-シクロブチル基、 3-メチル-シクロブチル基、 1, 2-ジメチル-シクロプロピル基、 2, 3-ジメチル-シクロプロピル基、 1-エチル-シクロプロピル基、 2-エチル-シクロプロピル基、 n-ヘキシル基、 1-メチル-n-ペンチル基、 2-メチル-n-ペンチル基、 3-メチル-n-ペンチル基、 4-メチル-n-ペンチル基、 1, 1-ジメチル-n-ブチル基、 1, 2-ジメチル-n-ブチル基、 1, 3-ジメチル-n-ブチル基、 2, 2-ジメチル-n-ブチル基、 2, 3-ジメチル-n-ブチル基、 3, 3-ジメチル-n-ブチル基、 1-エチル-n-ブチル基、 2-エチル-n-ブチル基、 1, 1, 2-トリメチル-n-プロピル基、 1, 2, 2-トリメチル-n-プロピル基、 1-エチル-1-メチル-n-プロピル基、 1-エチル-2-メチル-n-プロピル基、 シクロヘキシル基、 1-メチル-シクロペンチル基、 2-メチル-シクロペンチル基、 3-メチル-シクロペンチル基、 1-エチル-シクロブチル基、 2-エチル-シクロブチル基、 3-エチル-シクロブチル基、 1, 2-ジメチル-シクロブチル基、 1, 3-ジメチル-シクロブチル基、 2, 2-ジメチル-シクロブチル基、 2, 3-ジメチル-シクロブチル基、 2, 4-ジメチル-シクロブチル基、 3, 3-ジメチル-シクロブチル基、 1-n-プロピル-シクロプロピル基、 2-n-プロピル-シクロプロピル基、 1-i-プロピル-シクロプロピル基、 2-i-プロピル-シクロプロピル基、 1, 2, 2-トリメチル-シクロプロピル基、 1, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、 2, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、 1-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、 2-エチル-1-メチル-シクロプロピル基、 2-エチル-2-メチル-シクロプロピル基及び2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基等が挙げられる。

[0017] 上記アリール基としては、炭素原子数6乃至40のアリール基であり、例えばフェニル基、*o*-メチルフェニル基、*m*-メチルフェニル基、*p*-メチルフェニル基、*o*-クロルフェニル基、*m*-クロルフェニル基、*p*-クロルフェニル基、*o*-フルオロフェニル基、*p*-フルオロフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*p*-ニトロフェニル基、*p*-シアノフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、*o*-ビフェニリル基、*m*-ビフェニリル基、*p*-ビフェニリル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基及び9-フェナントリル基が挙げられる。

[0018] 上記アルケニル基としては炭素原子数2乃至10のアルケニル基であり、例えばエテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-1-エテニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-エチルエテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-*n*-プロピルエテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、1-メチル-2-ブテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、2-エチル-2-プロペニル基、2-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、3-メチル-3-ブテニル基、1,1-ジメチル-2-プロペニル基、1-*i*-プロピルエテニル基、1,2-ジメチル-1-プロペニル基、1,2-ジメチル-2-プロペニル基、1-シクロペンテニル基、2-シクロペンテニル基、3-シクロペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-メチル-1-ペンテニル基、1-メチル-2-ペンテニル基、1-メチル-3-ペンテニル基、1-メチル-4-ペンテニル基、1-*n*-ブチルエテニル基、2-メチル-1-ペンテニル基、2-メチル-2-ペンテニル基、2-

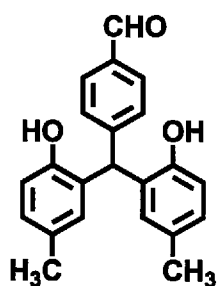
メチル-3-ペンテニル基、2-メチル-4-ペンテニル基、2-n-プロピル-2-プロペニル基、3-メチル-1-ペンテニル基、3-メチル-2-ペンテニル基、3-メチル-3-ペンテニル基、3-メチル-4-ペンテニル基、3-エチル-3-ブテニル基、4-メチル-1-ペンテニル基、4-メチル-2-ペンテニル基、4-メチル-3-ペンテニル基、4-メチル-4-ペンテニル基、1,1-ジメチル-2-ブテニル基、1,1-ジメチル-3-ブテニル基、1,2-ジメチル-1-ブテニル基、1,2-ジメチル-2-ブテニル基、1,2-ジメチル-3-ブテニル基、1-メチル-2-エチル-2-プロペニル基、1-s-ブチルエテニル基、1,3-ジメチル-1-ブテニル基、1,3-ジメチル-2-ブテニル基、1,3-ジメチル-3-ブテニル基、1-i-ブチルエテニル基、2,2-ジメチル-3-ブテニル基、2,3-ジメチル-1-ブテニル基、2,3-ジメチル-2-ブテニル基、2,3-ジメチル-3-ブテニル基、2-i-プロピル-2-プロペニル基、3,3-ジメチル-1-ブテニル基、1-エチル-1-ブテニル基、1-エチル-2-ブテニル基、1-エチル-3-ブテニル基、1-n-プロピル-1-プロペニル基、1-n-プロピル-2-プロペニル基、2-エチル-1-ブテニル基、2-エチル-2-ブテニル基、2-エチル-3-ブテニル基、1,1,2-トリメチル-2-プロペニル基、1-t-ブチルエテニル基、1-メチル-1-エチル-2-プロペニル基、1-エチル-2-メチル-1-プロペニル基、1-エチル-2-メチル-2-プロペニル基、1-i-プロピル-1-プロペニル基、1-i-プロピル-2-プロペニル基、1-メチル-2-シクロペンテニル基、1-メチル-3-シクロペンテニル基、2-メチル-1-シクロペンテニル基、2-メチル-2-シクロペンテニル基、2-メチル-3-シクロペンテニル基、2-メチル-4-シクロペンテニル基、2-メチル-5-シクロペンテニル基、2-メチレン-シクロペンチル基、3-メチル-1-シクロペンテニル基、3-メチル-2-シクロペンテニル基、3-メチル-3-シクロペンテニル基、3-メチル-4-シクロペンテニル基、3-メチル-5-シクロペンテニル基、3-メチレン-シクロペンチル

基、1-シクロヘキセニル基、2-シクロヘキセニル基及び3-シクロヘキセニル基等が挙げられる。

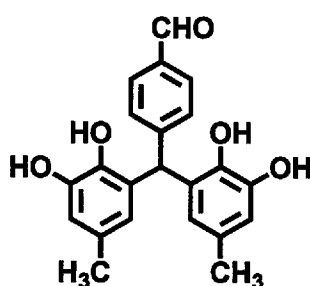
[0019] アルキレン基としては上記アルキル基から誘導される2価の有機基を例示することができる。アリーレン基としては上記アリール基から誘導される2価の有機基を例示することができる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0020] 式(1)の構造を有するアルデヒドは例えば以下に例示することができる。

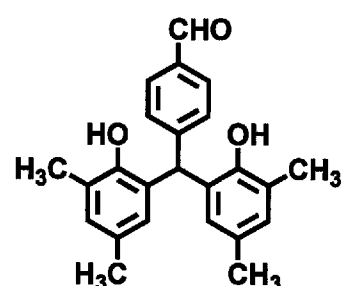
[化3]



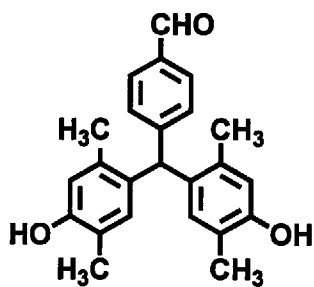
式(1-1)



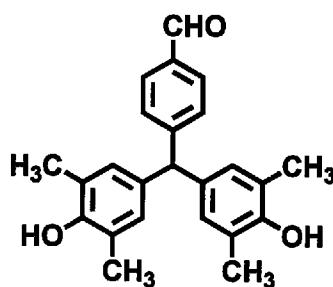
式(1-2)



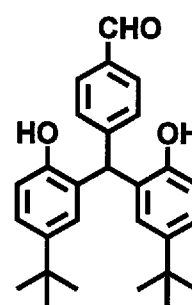
式(1-3)



式(1-4)

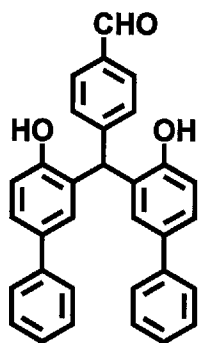


式(1-5)

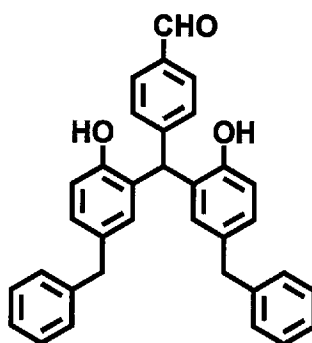


式(1-6)

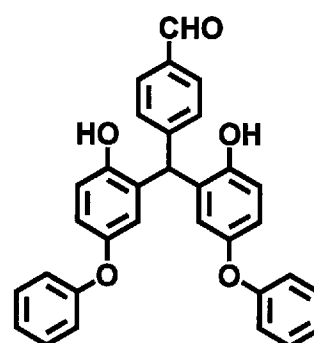
[化4]



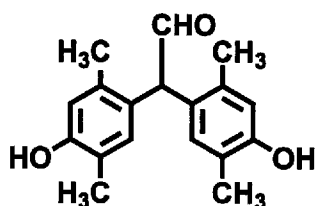
式(1-7)



式(1-8)



式(1-9)



式(1-10)

[0021] 芳香族環を含む有機化合物Aとしては芳香族アミン、及びフェノール性ヒドロキシ基含有化合物を例示することができる。

[0022] 芳香族アミンとしては炭素原子数6乃至40のアミンが好ましく、例えばアニリン、ナフチルアミン、フェニルナフチルアミン、及びカルバゾールが例示される。フェニルナフチルアミン、及びカルバゾールは好適に用いることができる。

[0023] フェノール性ヒドロキシ基含有化合物としては炭素原子数6乃至40のものが挙げられ、例えばフェノール、ジヒドロキシベンゼン、トリヒドロキシベンゼン、ヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシナフタレン、又はトリヒドロキシナフタレンが例示される。フェノールは好適に用いることができる。

[0024] 芳香族環を含む有機化合物Aと、フェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族炭素環基を少なくとも2つ有し、そして該芳香族炭素環基が3級炭素原子を介して結合した構造を有するアルデヒドBとの反応により得られる樹脂は、式(2)の構造を有するノボラック樹脂を挙げることができる。

式(2)において、A¹は芳香族環を含む有機化合物Aに由来する基を示し、

Xは単結合、炭素原子数1乃至10のアルキレン基、又は炭素原子数6乃至40のアリーレン基を表し、 A_{r^1} 及び A_{r^2} はそれぞれ炭素原子数6乃至40のアリール基を示す。 R^1 及び R^2 はそれぞれ炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至10のアルケニル基、炭素原子数6乃至40のアリール基、上記 A_{r^1} 基、上記 A_{r^2} 基、シアノ基、ニトロ基、 $-Y-Z$ 基、ハロゲン原子、又はそれらの組みあわせを示す。Yは酸素原子、硫黄原子、又はカルボニル基を示し、Zは炭素原子数6乃至40のアリール基を示す。 m_1 及び m_3 はそれぞれ1乃至 $(3+2n)$ の整数を示す。 m_2 及び m_4 はそれぞれ0乃至 $(2+2n)$ の整数を示す。 (m_1+m_2) 及び (m_3+m_4) は1乃至 $(3+2n)$ の整数を示す。ただしnは A_{r^1} 及び A_{r^2} で示されるアリール基のベンゼン環の縮合数を示す。これらの基として、上述の例示を挙げることができる。

[0025] 芳香族環を含む有機化合物Aと、フェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族炭素環基を少なくとも2つ有し、そして該芳香族炭素環基が3級炭素原子を介して結合した構造を有するアルデヒドBとの反応は、上記Aと上記Bを1:0.5乃至1.5、又は1:1のモル比で反応させることが好ましい。

[0026] 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、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸一水和物、メタンスルホン酸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、芳香族環を含む有機化合物A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。

[0027] 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1,2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類が挙げられる。また、使用する酸触媒が例えば蟻酸のような

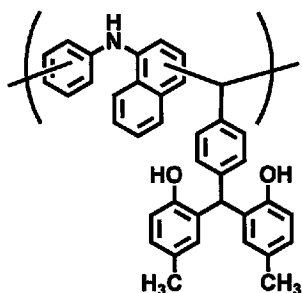
液状のものであるならば溶剤としての役割を兼ねさせることもできる。

[0028] 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。

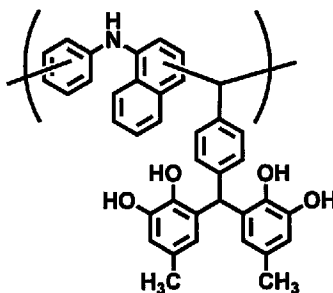
以上のようにして得られる重合体の重量平均分子量Mwは、通常500乃至1000000、又は600乃至200000である。

[0029] 芳香族環を含む有機化合物Aと、フェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族炭素環基を少なくとも2つ有し、そして該芳香族炭素環基が3級炭素原子を介して結合した構造を有するアルデヒドBとの反応により得られる樹脂は以下に例示することができる。

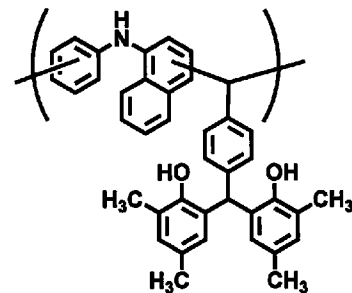
[化5]



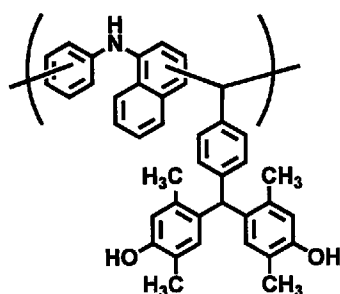
式(2-1)



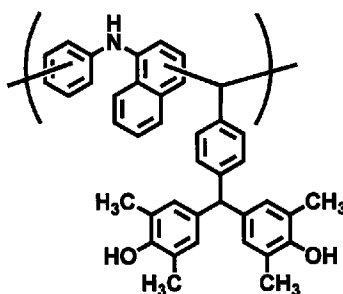
式(2-2)



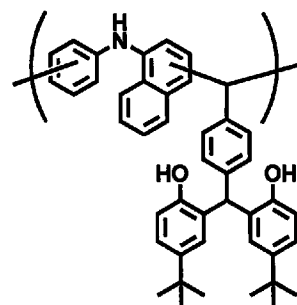
式(2-3)



式(2-4)

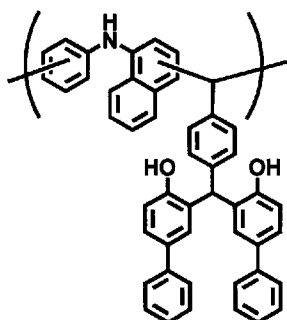


式(2-5)

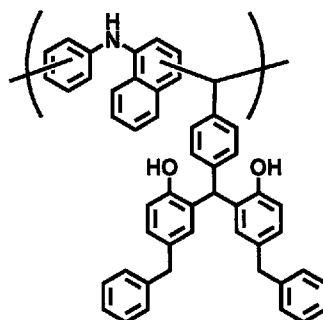


式(2-6)

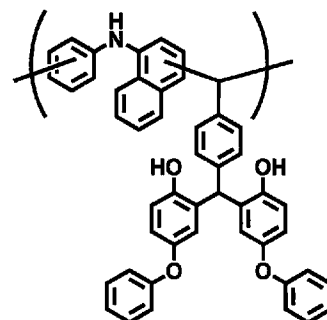
[化6]



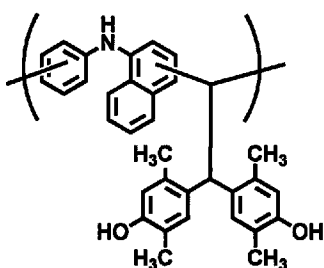
式(2-7)



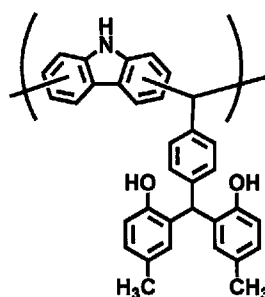
式(2-8)



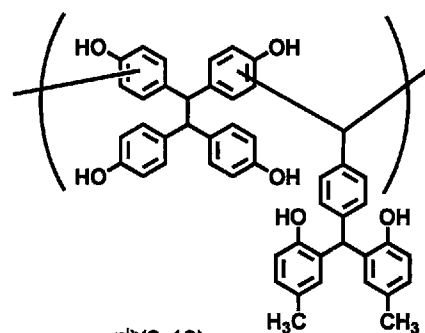
式(2-9)



式(2-10)



式(2-11)



式(2-12)

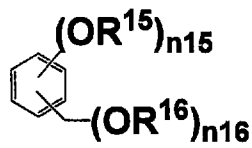
[0030] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は架橋剤成分を含むことができる。その架橋剤としては、メラミン系、置換尿素系、またはそれらのポリマー系等が挙げられる。好ましくは、少なくとも2個の架橋形成置換基を有する架橋剤であり、メトキシメチル化グリコールウリル、ブトキシメチル化グリコールウリル、メトキシメチル化メラミン、ブトキシメチル化メラミン、メトキシメチル化ベンゾグワナミン、ブトキシメチル化ベンゾグワナミン、メトキシメチル化尿素、ブトキシメチル化尿素、メトキシメチル化チオ尿素、またはメトキシメチル化チオ尿素等の化合物である。また、これらの化合物の縮合体も使用することができる。

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。

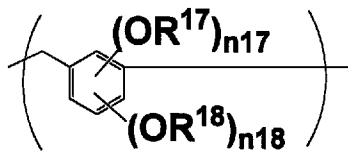
[0031] この化合物は下記式（3）の部分構造を有する化合物や、下記式（4）の

繰り返し単位を有するポリマー又はオリゴマーが挙げられる。

[化7]



式(3)

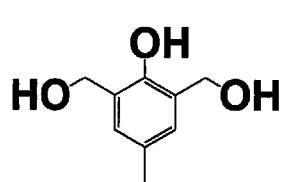


式(4)

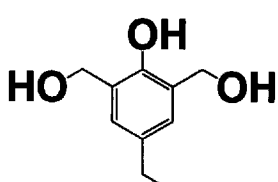
上記 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、及び R^{18} は水素原子又は炭素数1乃至10のアルキル基であり、これらのアルキル基は上述の例示を用いることができる。また、上記式(3)、式(4)中、 $n15$ は1乃至5の整数、 $n16$ は1乃至5の整数、 $(n15 + n16)$ は2乃至6の整数を示し、 $n17$ は1乃至3の整数、 $n18$ は1乃至3の整数、 $(n17 + n18)$ は2乃至4の整数を示す。

[0032] 式(3)の部分構造を有する化合物、式(4)の繰り返し単位を有するポリマー及び、オリゴマーは以下に例示される。

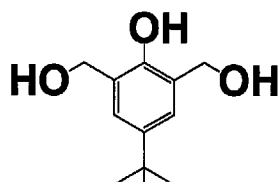
[化8]



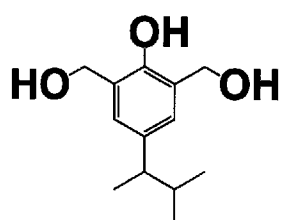
式(3-1)



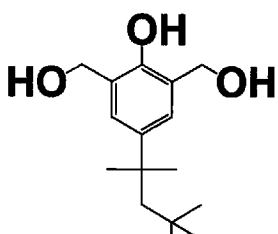
式(3-2)



式(3-3)



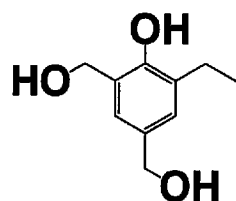
式(3-4)



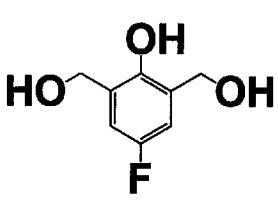
式(3-5)



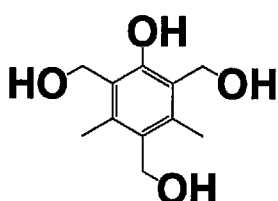
式(3-6)



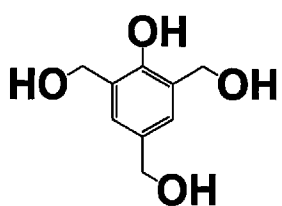
式(3-7)



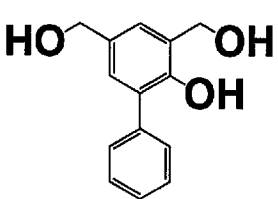
式(3-8)



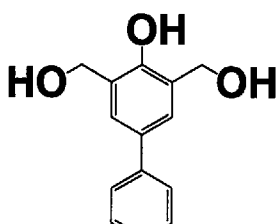
式(3-9)



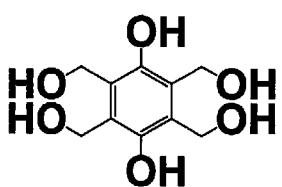
式(3-10)



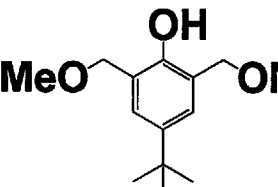
式(3-11)



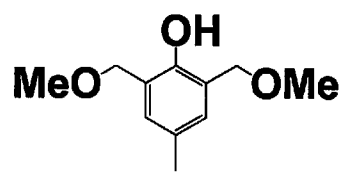
式(3-12)



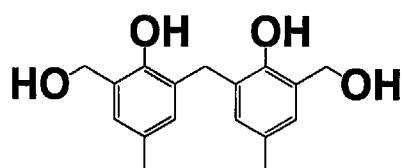
式(3-13)



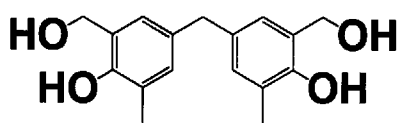
式(3-14)



式(3-15)

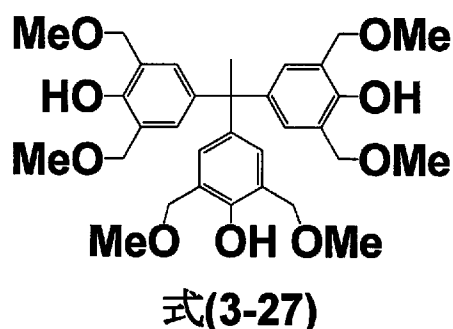
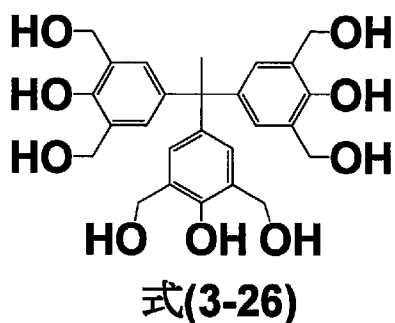
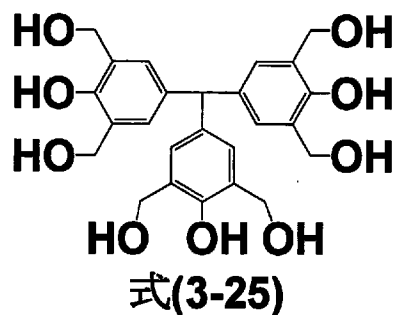
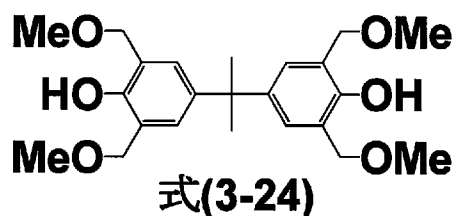
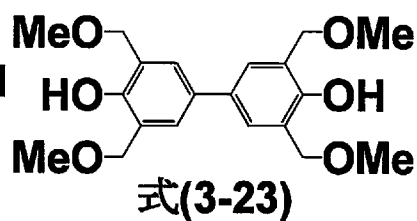
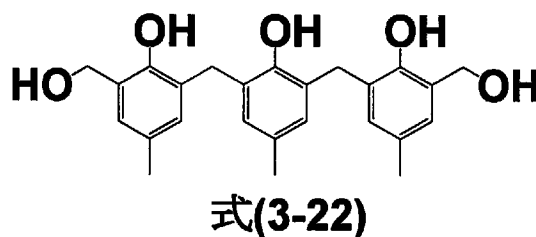
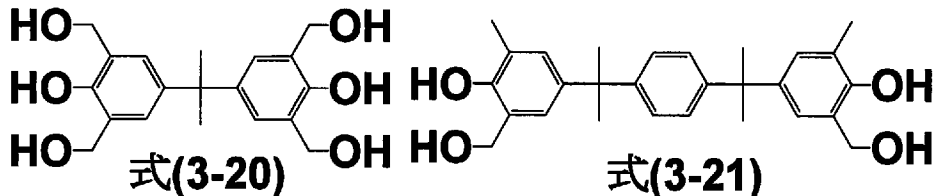
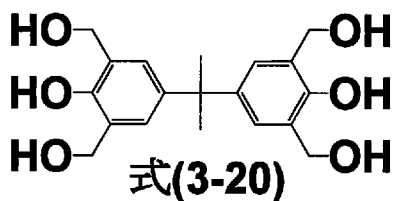
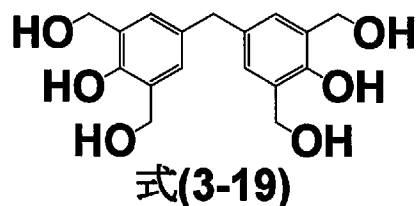
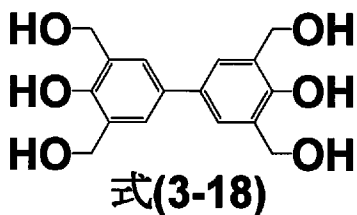


式(3-16)



式(3-17)

[化9]



[0033] 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（３－２４）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。

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０．００

1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。

[0034] 本発明では上記架橋反応を促進するための触媒として、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、5-スルホサリチル酸、4-フェノールスルホン酸、カンファースルホン酸、4-クロロ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、ナフタレンカルボン酸等の酸性化合物及び／又は2,4,4,6-テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、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%、さらに好ましくは0.01乃至3質量%である。

[0035] 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、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。

[0036] 本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜材料には、上記以外に必要な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。

[0037] 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. Fluorescent 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材料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。

[0038] 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材料の全固形分に

対して通常30質量%未満の割合で配合される。

[0039] 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、メチルジフエニルクロロシラン、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、ジフエニルジメトキシシラン、フエ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複素環式化合物や、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材料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。

[0040] 本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜材料には、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（大日本インキ（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材料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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。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、ロームアンドハース社製、商品名APEX-Eが挙げられる。

[0044] 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

、又はヒドロキシ基が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、ポリマー側鎖がヒドロキシ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、トリフェニルスルフォニウム塩、ジフェニルヨウ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。

[0045] 本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜材料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。

[0046] 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400℃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。

[0047] 上記フォトリソグストでの露光光は、近紫外線、遠紫外線、又は極端紫外線（例えば、EUV、波長13.5 nm）等の化学線であり、例えば248 nm（KrFレーザー光）、193 nm（ArFレーザー光）、157 nm（F₂レーザー光）等の波長の光が用いられる。光照射には、光酸発生剤から酸を発生させることができる方法であれば、特に制限なく使用することができ、露光量1乃至2000 mJ/cm²、または10乃至1500 mJ/cm²、または50乃至1000 mJ/cm²による。

[0048] また電子線レジストの電子線照射は、例えば電子線照射装置を用い照射することができる。

[0049] 本発明では、半導体基板にレジスト下層膜形成組成物により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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 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。

[0053] 即ち、半導体基板にレジスト下層膜形成組成物により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。

[0054] 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。

[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。

[0056] さらに、本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜材料は、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

[0057] <合成例 1>

テレフタルアルデヒド 30.00 g、p-クレゾール 80.54 g、p-トルエンスルホン酸一水和物 8.08 g にキシレン 150 g を加え、40℃で39時間攪拌した。反応液を冷却後、析出した結晶を濾過し、この結晶をトルエンで洗浄した。得られた結晶を2-ブタノンで抽出し、純水で洗浄した後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下、有機層を溶媒留去し、残渣にヘキサンを加えて攪拌した。析出した結晶を濾過し、得られた結晶を

50℃にて減圧乾燥することにより、ビス（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）-4-ホルミルトルエン（式（1-1）の化合物）60.07g（収率81%）を得た。

[0058] <合成例2>

テレフタルアルデヒド25.00g、4-メチルカテコール46.28g、p-トルエンスルホン酸一水和物4.61gにキシレン100gを加え、40℃で60時間攪拌した。反応液を冷却後、析出した結晶を濾過し、この結晶をトルエンで洗浄した。得られた結晶を2-ブタノンで抽出し、純水で洗浄した後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下、有機層を溶媒留去し、残渣にヘキサンを加えて攪拌した。析出した結晶を濾過し、得られた結晶を50℃にて減圧乾燥することにより、ビス（2,3-ジヒドロキシ-5-メチルフェニル）-4-ホルミルトルエン（式（1-2）の化合物）55.29g（収率81%）を得た。

[0059] <合成例3>

テレフタルアルデヒド13.50g、2,4-ジメチルフェノール24.59g、p-トルエンスルホン酸一水和物2.49gにキシレン100gを加え、40℃で66時間攪拌した。反応液を冷却後、析出した結晶を濾過し、この結晶をトルエンで洗浄した。得られた結晶を2-ブタノンで抽出し、純水で洗浄した後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下、有機層を溶媒留去し、残渣にヘキサンを加えて攪拌した。析出した結晶を濾過し、得られた結晶を50℃にて減圧乾燥することにより、ビス（2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）-4-ホルミルトルエン（式（1-3）の化合物）23.93g（収率66%）を得た。

[0060] <合成例4>

テレフタルアルデヒド40.00g、2,5-ジメチルフェノール72.86g、p-トルエンスルホン酸一水和物8.51gにキシレン300gを加え、40℃で24時間攪拌した。反応液を冷却後、析出した結晶を濾過し、この結晶をトルエンで洗浄した。得られた結晶を2-ブタノンで抽出し、

純水で洗浄した後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下、有機層を溶媒留去し、残渣にヘキサンを加えて攪拌した。析出した結晶を濾過し、得られた結晶を50℃にて減圧乾燥することにより、ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)-4-ホルミルトルエン(式(1-4)の化合物)94.33g(収率88%)を得た。

[0061] <合成例5>

テレフタルアルデヒド13.50g、2,6-ジメチルフェノール24.59g、p-トルエンスルホン酸一水和物2.49gにキシレン100gを加え、40℃で66時間攪拌した。反応液を冷却後、析出した結晶を濾過し、この結晶をトルエンで洗浄した。得られた結晶を2-ブタノンで抽出し、純水で洗浄した後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下、有機層を溶媒留去し、残渣にヘキサンを加えて攪拌した。析出した結晶を濾過し、得られた結晶を50℃にて減圧乾燥することにより、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-4-ホルミルトルエン(式(1-5)の化合物)32.13g(収率89%)を得た。

[0062] <合成例6>

テレフタルアルデヒド30.00g、4-tert-ブチルフェノール67.20g、p-トルエンスルホン酸一水和物6.38gにキシレン180gを加え、40℃で14時間攪拌した。反応液を冷却後、析出した結晶を濾過し、この結晶をトルエンで洗浄した。得られた結晶を2-ブタノンで抽出し、純水で洗浄した後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下、有機層を溶媒留去し、残渣にヘキサンを加えて攪拌した。析出した結晶を濾過し、得られた結晶を50℃にて減圧乾燥することにより、ビス(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)-4-ホルミルトルエン(式(1-6)の化合物)29.72g(収率32%)を得た。

[0063] <合成例7>

テレフタルアルデヒド20.00g、4-フェニルフェノール50.76g、メタンスルホン酸2.87gにジクロロメタン700gを加え、還流下

、45時間攪拌した。反応液を冷却後、析出した結晶を濾過し、この結晶をトルエンで洗浄した。得られた結晶を2-ブタノンで抽出し、純水で洗浄した後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下、有機層を溶媒留去し、残渣にヘキサンを加えて攪拌した。析出した結晶を濾過し、この結晶をジエチルエーテルで洗浄した後、50℃にて減圧乾燥することにより、ビス(2-ヒドロキシ-5-フェニルフェニル)-4-ホルミルトルエン(式(1-7)の化合物)20.25g(収率30%)を得た。

[0064] <合成例8>

テレフタルアルデヒド18.00g、4-ベンジルフェノール49.45g、p-トルエンスルホン酸一水和物3.83gにキシレン100gを加え、40℃で36時間攪拌した。反応液を冷却後、析出した結晶を濾過し、この結晶をトルエンで洗浄した。得られた結晶を2-ブタノンで抽出し、純水で洗浄した後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下、有機層を溶媒留去し、残渣にヘキサンを加えて攪拌した。析出した結晶を濾過し、得られた結晶を50℃にて減圧乾燥することにより、ビス(2-ヒドロキシ-5-ベンジルフェニル)-4-ホルミルトルエン(式(1-8)の化合物)30.43g(収率47%)を得た。

[0065] <合成例9>

テレフタルアルデヒド18.00g、4-フェノキシフェノール49.98g、p-トルエンスルホン酸一水和物3.83gにキシレン100gを加え、40℃で84時間攪拌した。反応液を冷却後、析出した結晶を濾過し、この結晶をトルエンで洗浄した。得られた結晶を2-ブタノンで抽出し、純水で洗浄した後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下、有機層を溶媒留去し、残渣にヘキサンを加えて攪拌した。析出した結晶を濾過し、得られた結晶を50℃にて減圧乾燥することにより、ビス(2-ヒドロキシ-5-フェノキシフェニル)-4-ホルミルトルエン(式(1-9)の化合物)34.09g(収率52%)を得た。

[0066] <合成例10>

39%グリオキザール水溶液40.00g、2,5-ジメチルフェノール65.67g、p-トルエンスルホン酸一水和物7.67gに4-メチルー2-ペンタノン150gを加え、60℃で23時間攪拌した。反応液を4-メチルー2-ペンタノンで抽出し、純水で洗浄した後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。減圧下、有機層を溶媒留去し、残渣にトルエンを加えて攪拌した。析出した結晶を濾過し、この結晶をヘキサンで洗浄した後、得られた結晶を50℃にて減圧乾燥することにより、ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)-4-ホルミルメタン(式(1-10)の化合物)19.61g(収率26%)を得た。

[0067] <合成例11>

フェニルー1-ナフチルアミン5.50g、合成例1で得られたビス(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-4-ホルミルトルエン8.34g、メタンスルホン酸0.24gにプロピレングリコールモノメチルエーテル32.85gを加え、窒素雰囲気下、還流状態で5時間攪拌した。反応液をメタノール/水(60質量%/40質量%)の混合溶媒中に滴下し、生成したノボラック樹脂を再沈殿させた。得られた樹脂を濾過、洗浄し、60℃で減圧乾燥することで、ノボラック樹脂12.87gを得た(式(2-1)の樹脂を含む)。尚、GPCより標準ポリスチレン換算で測定されるこのノボラック樹脂の重量平均分子量は5900であった。

[0068] <合成例12>

フェニルー1-ナフチルアミン5.50g、合成例2で得られたビス(2,3-ジヒドロキシ-5-メチルフェニル)-4-ホルミルトルエン9.14g、メタンスルホン酸0.24gにプロピレングリコールモノメチルエーテル34.72gを加え、窒素雰囲気下、還流状態で7時間攪拌した。反応液をメタノール/水(20質量%/80質量%)の混合溶媒中に滴下し、生成したノボラック樹脂を再沈殿させた。得られた樹脂を濾過、洗浄し、60℃で減圧乾燥することで、ノボラック樹脂12.77gを得た(式(2-2)の樹脂を含む)。尚、GPCより標準ポリスチレン換算で測定されるこの

ノボラック樹脂の重量平均分子量は4100であった。

[0069] <合成例13>

フェニル-1-ナフチルアミン5.50g、合成例3で得られたビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-4-ホルミルトルエン9.04g、メタンスルホン酸0.24gにプロピレングリコールモノメチルエーテル34.49gを加え、窒素雰囲気下、還流状態で6時間撹拌した。反応液をメタノール/水(70質量%/30質量%)の混合溶媒中に滴下し、生成したノボラック樹脂を再沈殿させた。得られた樹脂を濾過、洗浄し、60℃で減圧乾燥することで、ノボラック樹脂13.27gを得た(式(2-3)の樹脂を含む)。尚、GPCより標準ポリスチレン換算で測定されるこのノボラック樹脂の重量平均分子量は5900であった。

[0070] <合成例14>

フェニル-1-ナフチルアミン6.00g、合成例4で得られたビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)-4-ホルミルトルエン9.86g、メタンスルホン酸0.26gにプロピレングリコールモノメチルエーテル37.64gを加え、窒素雰囲気下、還流状態で4時間撹拌した。反応液をメタノール/水(60質量%/40質量%)の混合溶媒中に滴下し、生成したノボラック樹脂を再沈殿させた。得られた樹脂を濾過、洗浄し、60℃で減圧乾燥することで、ノボラック樹脂14.46gを得た(式(2-4)の樹脂を含む)。尚、GPCより標準ポリスチレン換算で測定されるこのノボラック樹脂の重量平均分子量は5200であった。

[0071] <合成例15>

フェニル-1-ナフチルアミン5.50g、合成例5で得られたビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-4-ホルミルトルエン9.04g、メタンスルホン酸0.24gにプロピレングリコールモノメチルエーテル34.49gを加え、窒素雰囲気下、還流状態で7時間撹拌した。反応液をメタノール/水(60質量%/40質量%)の混合溶媒中に滴下し、生成したノボラック樹脂を再沈殿させた。得られた樹脂を濾過、洗浄し、60

℃で減圧乾燥することで、ノボラック樹脂 12.63 g を得た（式（2-5）の樹脂を含む）。尚、GPCより標準ポリスチレン換算で測定されるこのノボラック樹脂の重量平均分子量は4700であった。

[0072] <合成例 16>

フェニル-1-ナフチルアミン 5.00 g、合成例 6 で得られたビス（2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）-4-ホルミトルエン 9.50 g、メタンスルホン酸 0.24 g にプロピレングリコールモノメチルエーテル 34.34 g を加え、窒素雰囲気下、還流状態で 3 時間撹拌した。反応液をメタノール／水（70 質量％／30 質量％）の混合溶媒中に滴下し、生成したノボラック樹脂を再沈殿させた。得られた樹脂を濾過、洗浄し、60℃で減圧乾燥することで、ノボラック樹脂 13.30 g を得た（式（2-6）の樹脂を含む）。尚、GPCより標準ポリスチレン換算で測定されるこのノボラック樹脂の重量平均分子量は6200であった。

[0073] <合成例 17>

フェニル-1-ナフチルアミン 4.50 g、合成例 7 で得られたビス（2-ヒドロキシ-5-フェニルフェニル）-4-ホルミトルエン 9.37 g、メタンスルホン酸 0.20 g にプロピレングリコールモノメチルエーテル 32.82 g を加え、窒素雰囲気下、還流状態で 5 時間撹拌した。反応液をメタノール／水（70 質量％／30 質量％）の混合溶媒中に滴下し、生成したノボラック樹脂を再沈殿させた。得られた樹脂を濾過、洗浄し、60℃で減圧乾燥することで、ノボラック樹脂 12.02 g を得た（式（2-7）の樹脂を含む）。尚、GPCより標準ポリスチレン換算で測定されるこのノボラック樹脂の重量平均分子量は5100であった。

[0074] <合成例 18>

フェニル-1-ナフチルアミン 4.50 g、合成例 8 で得られたビス（2-ヒドロキシ-5-ベンジルフェニル）-4-ホルミトルエン 9.94 g、メタンスルホン酸 0.20 g にプロピレングリコールモノメチルエーテル 34.16 g を加え、窒素雰囲気下、還流状態で 3 時間撹拌した。反応液を

メタノール／水（８０質量％／２０質量％）の混合溶媒中に滴下し、生成したノボラック樹脂を再沈殿させた。得られた樹脂を濾過、洗浄し、６０℃で減圧乾燥することで、ノボラック樹脂１３．０７ｇを得た（式（２－８）の樹脂を含む）。尚、ＧＰＣより標準ポリスチレン換算で測定されるこのノボラック樹脂の重量平均分子量は５８００であった。

[0075] ＜合成例１９＞

フェニル－１－ナフチルアミン３．２１ｇ、合成例９で得られたビス（２－ヒドロキシ－５－フェノキシフェニル）－４－ホルミルトルエン７．１６ｇ、メタンスルホン酸０．１４ｇにプロピレングリコールモノメチルエーテル２４．５３ｇを加え、窒素雰囲気下、還流状態で３０分間攪拌した。反応液をメタノール／水（８０質量％／２０質量％）の混合溶媒中に滴下し、生成したノボラック樹脂を再沈殿させた。得られた樹脂を濾過、洗浄し、６０℃で減圧乾燥することで、ノボラック樹脂８．１８ｇを得た（式（２－９）の樹脂を含む）。尚、ＧＰＣより標準ポリスチレン換算で測定されるこのノボラック樹脂の重量平均分子量は５７００であった。

[0076] ＜合成例２０＞

フェニル－１－ナフチルアミン６．００ｇ、合成例１０で得られたビス（４－ヒドロキシ－２，５－ジメチルフェニル）－４－ホルミルメタン７．７８ｇ、メタンスルホン酸０．２６ｇにプロピレングリコールモノメチルエーテル３２．７７ｇを加え、窒素雰囲気下、還流状態で２２時間攪拌した。反応液をメタノール／水（２０質量％／８０質量％）の混合溶媒中に滴下し、生成したノボラック樹脂を再沈殿させた。得られた樹脂を濾過、洗浄し、６０℃で減圧乾燥することで、ノボラック樹脂１１．７８ｇを得た（式（２－１０）の樹脂を含む）。尚、ＧＰＣより標準ポリスチレン換算で測定されるこのノボラック樹脂の重量平均分子量は８００であった。

[0077] ＜合成例２１＞

カルバゾール５．５０ｇ、合成例１で得られたビス（２－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）－４－ホルミルトルエン９．７７ｇ、メタンスルホン酸

0. 28 g にプロピレングリコールモノメチルエーテル 36. 28 g を加え、窒素雰囲気下、還流状態で 5 時間攪拌した。反応液をメタノール／水（60 質量％／40 質量％）の混合溶媒中に滴下し、生成したノボラック樹脂を再沈殿させた。得られた樹脂を濾過、洗浄し、60℃で減圧乾燥することで、ノボラック樹脂 12. 17 g を得た（式（2-11）の樹脂を含む）。尚、GPC より標準ポリスチレン換算で測定されるこのノボラック樹脂の重量平均分子量は 3400 であった。

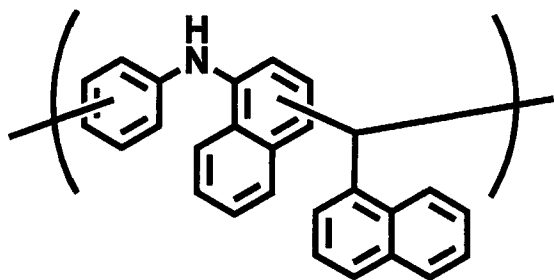
[0078] <合成例 22>

1, 1, 2, 2-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタン（製品名：TEP-DF、旭有機材工業（株）製）7. 00 g、合成例 1 で得られたビス（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）-4-ホルミルトルエン 5. 84 g、メタンスルホン酸 0. 17 g にプロピレングリコールモノメチルエーテル 19. 51 g を加え、窒素雰囲気下、還流状態で 4 時間攪拌した。反応液にテトラヒドロフラン 10. 84 g を加えて希釈した後、この希釈溶液をメタノール／水（30 質量％／70 質量％）の混合溶媒中に滴下し、生成したノボラック樹脂を再沈殿させた。得られた樹脂を濾過、洗浄し、60℃で減圧乾燥することで、ノボラック樹脂 11. 90 g を得た（式（2-12）の樹脂を含む）。尚、GPC より標準ポリスチレン換算で測定されるこのノボラック樹脂の重量平均分子量は 5100 であった。

[0079] <合成例 23>

フェニル-1-ナフチルアミン 14. 04 g、1-ナフトアルデヒド 10. 00 g、メタンスルホン酸 1. 23 g にトルエン 37. 91 g を加え、窒素雰囲気下、還流状態で 7 時間攪拌した。反応液にテトラヒドロフラン 25. 27 g を加えて希釈した後、この希釈溶液をメタノール中に滴下し、生成したノボラック樹脂を再沈殿させた。得られた樹脂を濾過、洗浄し、60℃で減圧乾燥することで、ノボラック樹脂 22. 31 g を得た（式（5-1）の樹脂を含む）。尚、GPC より標準ポリスチレン換算で測定されるこのノボラック樹脂の重量平均分子量は 3400 であった。

[化10]

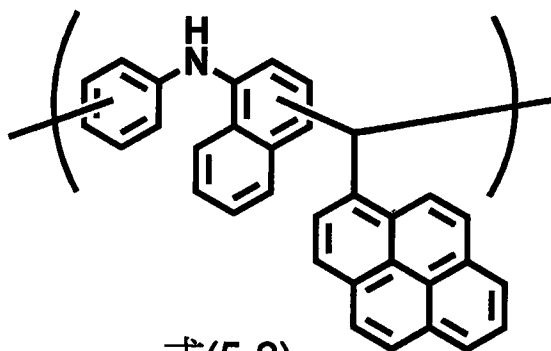


式(5-1)

[0080] <合成例 24>

フェニル-1-ナフチルアミン 9.52 g、1-ピレンカルボキシアルデヒド 10.00 g、メタンスルホン酸 0.83 g に 1,4-ジオキサン 15.27 g、トルエン 15.27 g を加え、窒素雰囲気下、還流状態で 19 時間撹拌した。反応液にテトラヒドロフラン 16.96 g を加えて希釈した後、この希釈溶液をメタノール中に滴下し、生成したノボラック樹脂を再沈殿させた。得られた樹脂を濾過、洗浄し、60℃で減圧乾燥することで、ノボラック樹脂 16.97 g を得た（式（5-2）の樹脂を含む）。尚、GPC より標準ポリスチレン換算で測定されるこのノボラック樹脂の重量平均分子量は 1500 であった。

[化11]



式(5-2)

[0081] <実施例 1>

合成例 11 で得たノボラック樹脂 2.43 g、3,3',5,5'-テトラキス（メトキシメチル）-4,4'-ジヒドロキシビフェニル（製品名：T

MOM-BP、本州化学工業（株）製）0.49g、ピリジニウム-p-トルエンスルホナート0.07g、界面活性剤（DIC（株）製、品名：メガファック〔商品名〕R-30、フッ素系界面活性剤）0.01gをプロピレングリコールモノメチルエーテル18.90g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート8.10gに溶解させ、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を調製した。

[0082] <実施例2>

合成例11で得られたノボラック樹脂を、合成例12で得られたノボラック樹脂に変えた以外は実施例1と同様に行った。

<実施例3>

合成例11で得られたノボラック樹脂を、合成例13で得られたノボラック樹脂に変えた以外は実施例1と同様に行った。

<実施例4>

合成例11で得られたノボラック樹脂を、合成例14で得られたノボラック樹脂に変えた以外は実施例1と同様に行った。

<実施例5>

合成例11で得られたノボラック樹脂を、合成例15で得られたノボラック樹脂に変えた以外は実施例1と同様に行った。

<実施例6>

合成例11で得られたノボラック樹脂を、合成例16で得られたノボラック樹脂に変えた以外は実施例1と同様に行った。

[0083] <実施例7>

合成例11で得られたノボラック樹脂を、合成例17で得られたノボラック樹脂に変えた以外は実施例1と同様に行った。

<実施例8>

合成例11で得られたノボラック樹脂を、合成例18で得られたノボラック樹脂に変えた以外は実施例1と同様に行った。

<実施例9>

合成例 11 で得られたノボラック樹脂を、合成例 19 で得られたノボラック樹脂に変えた以外は実施例 1 と同様に行った。

<実施例 10>

合成例 11 で得られたノボラック樹脂を、合成例 20 で得られたノボラック樹脂に変えた以外は実施例 1 と同様に行った。

<実施例 11>

合成例 11 で得られたノボラック樹脂を、合成例 21 で得られたノボラック樹脂に変えた以外は実施例 1 と同様に行った。

<実施例 12>

合成例 11 で得られたノボラック樹脂を、合成例 22 で得られたノボラック樹脂に変えた以外は実施例 1 と同様に行った。

[0084] <比較例 1>

合成例 23 で得たノボラック樹脂 2.43 g、3, 3', 5, 5' -テトラキス(メトキシメチル) - 4, 4' -ジヒドロキシビフェニル(製品名: TOMOM-BP、本州化学工業(株)製) 0.49 g、ピリジニウム-p-トルエンスルホナート 0.07 g、界面活性剤(DIC(株)製、品名: メガファック〔商品名〕R-30、フッ素系界面活性剤) 0.01 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 2.70 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 8.10 g、シクロヘキサノン 16.20 g に溶解させ、リソグラフィプロセスに用いるレジスト下層膜形成組成物を調製した。

<比較例 2>

合成例 23 で得られたノボラック樹脂を、合成例 24 で得られたノボラック樹脂に変えた以外は比較例 1 と同様に行った。

[0085] (溶解性試験)

実施例 1 乃至実施例 12、比較例 1 及び比較例 2 で調製した各レジスト下層膜形成組成物に用いられる成分(樹脂)を、代表的なレジスト溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコー

ルモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、シクロヘキサノン（CYH）に１質量部（レジスト下層膜形成組成物の固形分）／１０質量部（レジスト溶剤）の割合となるように混合し、混合液中からノボラック樹脂に由来するレジスト下層膜形成組成物の成分の析出が確認できるか否かを観察した。析出が観察されなかった場合は、レジスト下層膜形成組成物の成分の溶解性を「良好」とし、析出によって沈殿物の生成や混合液に濁りが観察された場合は、レジスト下層膜形成組成物の成分の溶解性を「不良」とした。このレジスト下層膜形成組成物の成分の溶解性試験の結果を表１に示す。

[表１]

表１ レジスト下層膜形成組成物の成分の溶解性試験

レジスト下層膜形成組成物	PGME	PGMEA	CYH
実施例 1	良好	良好	良好
実施例 2	良好	良好	良好
実施例 3	良好	良好	良好
実施例 4	良好	良好	良好
実施例 5	良好	良好	良好
実施例 6	良好	良好	良好
実施例 7	良好	良好	良好
実施例 8	良好	良好	良好
実施例 9	良好	良好	良好
実施例 10	良好	良好	良好
実施例 11	良好	良好	良好
実施例 12	良好	良好	良好
比較例 1	不良	良好	良好
比較例 2	不良	不良	良好

[0086] 表１の結果より、実施例１乃至１２のレジスト下層膜形成組成物は、比較例１及び比較例２よりも代表的なレジスト溶剤への溶解性が高いことが確認された。

なお、上記結果は実施例１乃至実施例１２、比較例１乃至比較例２に用いられている成分（樹脂）が、レジスト下層膜形成組成物として基板に被覆し乾

燥する前の成分の溶剤への溶解性を示す試験結果であって、当該レジスト下層膜形成組成物を基板に被覆し乾燥後は、レジスト溶剤への再溶解性はない。

[0087] (昇華物測定試験)

昇華物量の測定は国際公開第2007/111147号パンフレットに記載されている昇華物量測定装置を用いて実施した。まず、直径4インチのシリコンウェハーに実施例1乃至実施例12、比較例1及び比較例2で調製したレジスト下層膜形成組成物をスピナーにて、膜厚90nmとなるように塗布した。レジスト下層膜が塗布されたウェハーをホットプレートが一体化した前記昇華物量測定装置にセットし、240℃で60秒間ベークした際に発生する昇華物をQCM (Quartz Crystal Microbalance) センサー、すなわち電極が形成された水晶振動子に捕集した。QCMセンサーは、水晶振動子の表面（電極：AlSi）に昇華物が付着するとその質量に応じて水晶振動子の周波数が変化する（下がる）性質を利用して、微量の質量変化を測定することが可能である。得られた周波数変化は測定に使用した水晶振動子の固有値から質量単位（グラム）に換算し、レジスト下層膜が塗布されたウェハー1枚当たりの昇華物量を定量した。当該装置から定量した実施例1乃至実施例12、比較例1及び比較例2の昇華物量を比較例1の昇華物量で除した昇華物量比（比較例1の昇華物量を1と規格化した際の相対比）を表2に示す。

[表2]

表2 レジスト下層膜から発生する昇華物量

レジスト下層膜	昇華物量比
実施例 1	0. 5 0
実施例 2	0. 0 8
実施例 3	0. 5 6
実施例 4	0. 3 6
実施例 5	0. 5 1
実施例 6	0. 3 3
実施例 7	0. 1 4
実施例 8	0. 3 6
実施例 9	0. 2 1
実施例 1 0	0. 5 1
実施例 1 1	0. 0 7
実施例 1 2	0. 1 2
比較例 1	1. 0 0
比較例 2	0. 7 7

[0088] 表2の結果より、実施例1乃至実施例12のレジスト下層膜形成組成物から発生する昇華物量は、比較例1及び比較例2のレジスト下層膜形成組成物から発生する昇華物量よりも少ない。すなわち、実施例1乃至実施例12のレジスト下層膜形成組成物は比較例1及び比較例2のレジスト下層膜形成組成物と比較して、発生する昇華物量を効果的に抑制することができる。

[0089] (パターンの曲がり耐性試験)

まず、直径8インチの膜厚300nmの酸化ケイ素被膜付きシリコンウエハー上に実施例1乃至実施例12、比較例1及び比較例2で調製した各レジスト下層膜形成組成物をスピンコーターにて塗布し、ホットプレート上で400℃2分間焼成して、膜厚200nmとなるようにレジスト下層膜を形成した。次に、レジスト下層膜上にシリコンハードマスク形成組成物（ポリオルガノシロキサンを有機溶剤に溶解した組成物）を塗布し、240℃で1分間焼成して膜厚45nmのシリコンハードマスク層を形成した。さらに、Ar

Fエキシマレーザー用のレジスト溶液を塗布し、100℃で1分間焼成して膜厚120nmのレジスト層を形成した。マスクを用いてArFエキシマレーザー（波長193nm）で露光し、露光後、105℃で1分間焼成して加熱（PEB）を行った後、アルカリ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。さらに、酸素系ガス（成分は O_2/CO_2 ）でドライエッチングを行い、形成されたハードマスクのパターンを本レジスト下層膜に転写した。その後、フッ素系ガス（成分は $\text{C}_4\text{F}_6/\text{C}_4\text{F}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ ）でドライエッチングを行い、本レジスト下層膜のパターンを酸化ケイ素被膜に転写した。尚、レジストパターン及び段階的に転写されたパターン形状は測長走査型電子顕微鏡にて観察した。このような段階的なエッチング工程におけるレジストパターンの転写では、酸化ケイ素被膜加工時にパターン幅が縮小するにしがいうイグリング（wiggling）と呼ばれる不規則なパターンの曲がりが発生し、忠実なパターン転写に基づく基板加工が困難となる。そこで、このような酸化ケイ素被膜のパターン曲がりの発生を電子顕微鏡にて観察することにより、実施例1乃至実施例12、比較例1及び比較例2におけるレジスト下層膜形成組成物のパターン曲がり耐性を評価した。すなわち、パターンの曲がりが発生し始める直前のレジストパターン形成後のパターン幅（加工限界線幅）を測定することで、パターンの曲がり耐性を評価することができる。表3にレジストパターン形成語の加工限界線幅の測定値を示す。尚、この加工限界線幅が小さい程、レジスト下層膜形成組成物はパターンの曲がりを効果的に抑制することができるため、微細な基板加工が可能となる。

[表3]

表3 パターンの曲がりが発生し始める加工限界線幅

レジスト下層膜形成組成物	加工限界線幅
実施例1	36.38nm
実施例2	36.85nm
実施例3	39.45nm
実施例4	37.11nm
実施例5	38.21nm
実施例6	39.87nm
実施例7	39.22nm
実施例8	36.87nm
実施例9	37.92nm
実施例10	39.36nm
実施例11	37.37nm
実施例12	35.42nm
比較例1	44.64nm
比較例2	40.81nm

[0090] 表3の結果より、実施例1乃至12のレジスト下層膜形成組成物は、比較例1及び比較例2よりもパターンの曲がりが発生する加工限界線幅が小さいため、より微細な基板加工が可能となる。すなわち、実施例1乃至実施例12のレジスト下層膜形成組成物は、高いパターンの曲がり耐性を有することが示された。

産業上の利用可能性

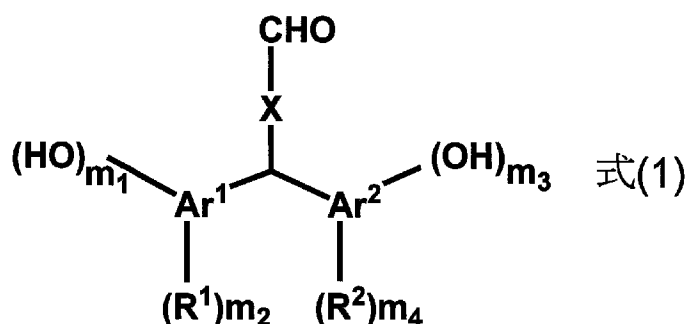
[0091] 上述したとおり、本発明の多層膜によるリソグラフィプロセスに用いるレジスト下層膜材料は、高いドライエッチング耐性と反射防止膜機能を有するだけでなく、レジスト溶剤への溶解性が高いためにスピコート性に優れ、レジスト下層膜形成組成物の焼成工程において発生する昇華成分が少なく、ドライエッチング工程によるレジスト下層膜のウイグリング（不規則なパターンの曲がり）の発生を抑制することでより微細な基板加工が達成される。

請求の範囲

【請求項1】 芳香族環を含む有機化合物Aと、フェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族炭素環基を少なくとも2つ有し、そして該芳香族炭素環基が3級炭素原子を介して結合した構造を有するアルデヒドBとの反応により得られる樹脂を含むレジスト下層膜形成組成物。

【請求項2】 フェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族炭素環基を少なくとも2つ有し、そして該芳香族炭素環基が3級炭素原子を介して結合した構造を有するアルデヒドBが下記式（1）：

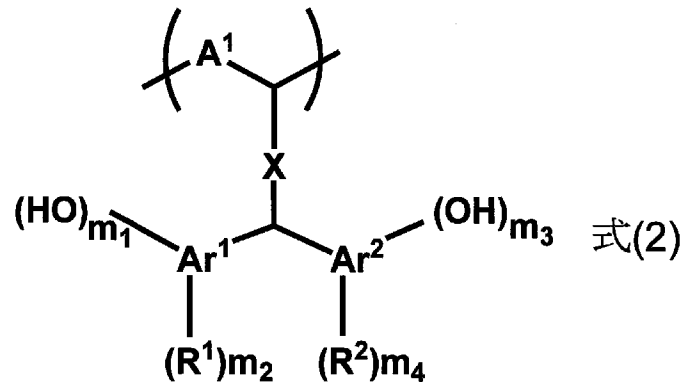
【化1】



（式（1）中、Xは単結合、炭素原子数1乃至10のアルキレン基、又は炭素原子数6乃至40のアリーレン基を表し、Ar¹及びAr²はそれぞれ炭素原子数6乃至40のアリール基を示す。R¹及びR²はそれぞれ炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至10のアルケニル基、炭素原子数6乃至40のアリール基、上記Ar¹基、上記Ar²基、シアノ基、ニトロ基、－Y－Z基、ハロゲン原子、又はそれらの組みあわせを示す。Yは酸素原子、硫黄原子、又はカルボニル基を示し、Zは炭素原子数6乃至40のアリール基を示す。m₁及びm₃はそれぞれ1乃至（3＋2n）の整数を示す。m₂及びm₄はそれぞれ0乃至（2＋2n）の整数を示す。（m₁＋m₂）及び（m₃＋m₄）は1乃至（3＋2n）の整数を示す。ただしnはAr¹及びAr²で示されるアリール基のベンゼン環の縮合数を示す。）で表される化合物である請求項1に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項3] 得られる樹脂が式(2)：

[化2]



(式(2)中、 A^1 は芳香族環を含む有機化合物Aに由来する基を示し、 X は単結合、炭素原子数1乃至10のアルキレン基、又は炭素原子数6乃至40のアリーレン基を表し、 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ炭素原子数6乃至40のアリール基を示す。 R^1 及び R^2 はそれぞれ炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数2乃至10のアルケニル基、炭素原子数6乃至40のアリール基、上記 Ar^1 基、上記 Ar^2 基、シアノ基、ニトロ基、 $-Y-Z$ 基、ハロゲン原子、又はそれらの組みあわせを示す。 Y は酸素原子、硫黄原子、又はカルボニル基を示し、 Z は炭素原子数6乃至40のアリール基を示す。 m_1 及び m_3 はそれぞれ1乃至 $(3+2n)$ の整数を示す。 m_2 及び m_4 はそれぞれ0乃至 $(2+2n)$ の整数を示す。 (m_1+m_2) 及び (m_3+m_4) は1乃至 $(3+2n)$ の整数を示す。ただし n は Ar^1 及び Ar^2 で示されるアリール基のベンゼン環の縮合数を示す。)で表される単位構造を有する樹脂である請求項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] 芳香族環を含む有機化合物Aが芳香族アミンである請求項1乃至請求項3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5] 芳香族アミンが、アニリン、ナフチルアミン、フェニルナフチルアミン、又はカルバゾールである請求項4に記載のレジスト下層膜形成組

成物。

- [請求項6] 芳香族環を含む有機化合物Aがフェノール性ヒドロキシ基含有化合物である請求項1乃至請求項3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] フェノール性ヒドロキシ基含有化合物がフェノール、ジヒドロキシベンゼン、トリヒドロキシベンゼン、ヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシナフタレン、又はトリヒドロキシナフタレンである請求項6に記載のレジスト下層膜形成組成物。
- [請求項8] 更に溶剤を含む請求項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] 更に架橋剤を含む請求項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。
- [請求項11] 請求項1乃至請求項10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。
- [請求項12] 請求項1乃至請求項10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してレジスト下層膜を形成する工程を含む半導体の製造に用いられるレジストパターンの形成方法。
- [請求項13] 半導体基板上に請求項1乃至請求項10のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物により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含む半導体装置の製造方法。
- [請求項14] 半導体基板に請求項1乃至請求項10のいずれか1項に記載のレジス

ト下層膜形成組成物により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含む半導体装置の製造方法。

[請求項15] ハードマスクが無機物の蒸着によるものである請求項14に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062352

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/11(2006.01)i, C08G14/073(2006.01)i, G03F7/26(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)

G03F7/11, C08G14/073, G03F7/26, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-145897 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 02 August 2012 (02.08.2012), claims; paragraphs [0096] to [0097], [0104] to [0115]; tables 1 to 6; examples & US 2012/0184103 A1 & EP 2476713 A1 & KR 10-2012-0082829 A & TW 201250379 A	1-3, 6-15 4, 5
A	JP 07-268049 A (Meiwa Plastic Industries, Ltd.), 17 October 1995 (17.10.1995), entire text (Family: none)	1-15

☒ 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
04 August, 2014 (04.08.14)

Date of mailing of the international search report
12 August, 2014 (12.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062352

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-098431 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 May 2012 (24.05.2012), entire text & JP 2012-98431 A & US 2012/0108071 A1 & EP 2447775 A1 & KR 10-2012-0046093 A & TW 201235788 A	1-15
A	JP 05-125149 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 21 May 1993 (21.05.1993), entire text (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/11(2006.01)i, C08G14/073(2006.01)i, G03F7/26(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. G03F7/11, C08G14/073, G03F7/26, 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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CAplus/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
X A	JP 2012-145897 A（信越化学工業株式会社）2012.08.02, 特許請求の範囲、【0096】－【0097】、【0104】－【0115】、【表1】－【表6】、実施例 & US 2012/0184103 A1 & EP 2476713 A1 & KR 10-2012-0082829 A & TW 201250379 A	1-3, 6-15 4, 5
A	JP 07-268049 A（昭和化成株式会社）1995.10.17, 全文（ファミリーなし）	1-15

☒ 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

0 4 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 8 . 2 0 1 4

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）

倉本 勝利

2 H

4 4 6 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

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
A	JP 2012-098431 A (信越化学工業株式会社) 2012. 05. 24, 全文 & JP 2012-98431 A & US 2012/0108071 A1 & EP 2447775 A1 & KR 10-2012-0046093 A & TW 201235788 A	1-15
A	JP 05-125149 A (住友化学工業株式会社) 1993. 05. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-15