

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年9月20日 (20.09.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/105776 A1

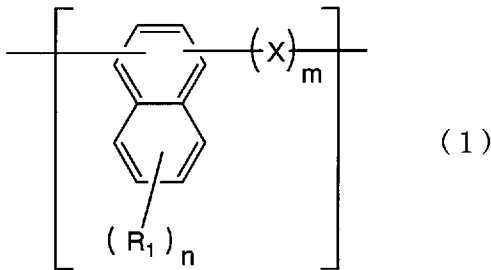
- (51) 国際特許分類: *G03F 7/11* (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/055147
- (22) 国際出願日: 2007年3月14日 (14.03.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-068525 2006年3月14日 (14.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 能村 仲篤 (YOSHIMURA, Nakaatsu) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 今野 洋助 (KONNO, Yousuke) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 杉田 光 (SUGITA, Hikaru) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 純一 (TAKAHASHI, Junichi) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒1110053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号第8菊星タワービル3階 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING LOWER LAYER FILM AND PATTERN FORMING METHOD

(54) 発明の名称: 下層膜形成用組成物及びパターン形成方法



(57) Abstract: Disclosed is a composition for forming a lower layer film. The composition contains a polymer (A) having a naphthalene derivative structural unit represented by the general formula (1) below (wherein R₁ represents a hydroxyl group or the like; X represents an optionally substituted alkylene group having 1-20 carbon atoms or the like; n represents 0-6, m represents 1-8 and n + m is an integer of 1-8; and a plurality of R₁'s and X's may be the same as or different from one another, respectively.)

(57) 要約: 下記一般式(1) (R₁は水酸基等、Xは炭素数1~20の置換可能なアルキレン基等を示す。nは0~6、mは1~8で、n+mは1~8の整数であり、複数のR₁及び

Xは異同を問わない)で示されるナフタレン誘導体構造単位を有する重合体(A)を含有する下層膜形成用組成物である。

WO 2007/105776 A1

明 細 書

下層膜形成用組成物及びパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、レジストの下層膜形成用組成物及びパターン形成方法に関し、更に詳しくは、ナフタレン誘導体構造を有する重合体を含有し、各種の放射線を用いるリソグラフィープロセスにおける微細加工、特に高集積回路素子の製造に好適な下層膜形成用組成物及びパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] 集積回路素子の製造方法では、より高い集積度を得るために、多層レジストプロセスが用いられている。すなわち、多層レジストプロセスによって、加工サイズの微細化が達成される。このプロセスでは、まず液状の下層膜形成用組成物を基板上に塗布し硬化させてレジスト下層膜を得る。その後、このレジスト下層膜に液状のフォトレジスト組成物を更に塗布する。次に縮小投影露光装置(ステッパー)によってマスクパターンを転写し、適当な現像液で現像することによりフォトレジストパターンを得る。引き続きドライエッチングによりこのパターンをレジスト下層膜に転写する。最後にドライエッチングによりレジスト下層膜パターンを基板に転写する。以上のようにして、所望のパターン付き基板を得ることができる。なお、レジスト下層膜を1種類用いる多層プロセスを2層レジストプロセスと呼び、2種類用いる場合には3層レジストプロセスと呼ぶことがある。

[0003] 一般に、レジスト下層膜は、基板から反射した放射線を吸収する反射防止膜としての機能を有しており、炭素含有量の多い材料が用いられることが一般的である。炭素含有量の多いレジスト下層膜を用いると、基板加工時のエッチング選択性が向上し、より正確なパターン転写が可能となるためである。このようなレジスト下層膜は、熱硬化フェノールノボラックがよく知られている。また、アセナフチレン骨格を有する重合体を含有する組成物も良好な特性を示すレジスト下層膜として知られている(例えば、特許文献1及び2参照)。

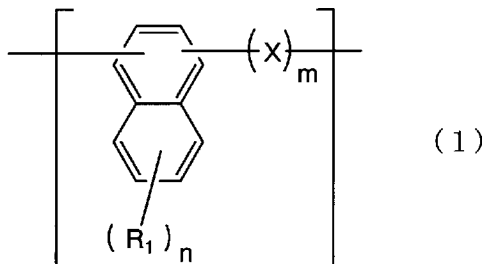
特許文献1:特開2000-143937号公報

特許文献2:特開2001-40293号公報

発明の開示

- [0004] しかし、より高い集積度を得るためには、エッチングパターンのさらなる微細化が要求されている。そして、この要求を達成するには、上記レジスト下層膜で生じるオーバーエッチングやインタースキミングが無視できない程度に大きな問題となっている。そのため、より良好な精密なパターン転写性能、エッチング選択性、及びインタースキミング防止効果を有するレジスト下層膜の開発が切望されている。
- [0005] 本発明は、したがって、反射防止膜としての機能を有するとともに、パターン転写性能、エッチング選択性、及びインタースキミング防止効果が良好なレジスト下層膜を形成することができる下層膜形成用組成物、及びこの下層膜形成用組成物を用いたパターン形成方法を提供する。
- [0006] 本発明者らは、このような下層膜形成用組成物、及びパターン形成方法を開発すべく鋭意検討を重ねた結果、ナフタレン誘導体が、下層膜形成用組成物における上記特性を発揮し得る化合物として極めて有用であり、従来の下層膜形成用組成物と比較して高いエッチング選択性、反射防止効果(パターン転写性能)、及びインタースキミング防止効果を有することを見出して、本発明を成すに至った。
- [0007] 即ち、本発明は以下の下層膜形成用組成物、及びパターン形成方法を提供するものである。
- [0008] [1]下記一般式(1)で示されるナフタレン誘導体構造単位を有する重合体(A)を含有する下層膜形成用組成物。

[0009] [化1]

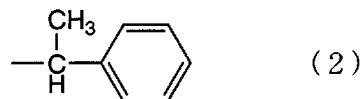


(式中、 R_1 は水酸基、炭素数1～6の置換可能なアルキル基、炭素数1～6の置換

可能なアルコキシ基、炭素数2～10の置換可能なアルコキシカルボニル基、炭素数6～14の置換可能なアリアル基、又は炭素数2～6の置換可能なグリシジルエーテル基を示す。nは0～6の整数である。ただし、nが2～6のときには複数のR₁は同一でも異なってもよい。Xは、メチレン基、炭素数2～20の置換可能なアルキレン基、炭素数6～14の置換可能なアリーレン基、又はアルキレンエーテル基を示す。mは1～8の整数である。mが2～8のときは複数のXは同一でも異なってもよい。また、n+mは1～8の整数である。）

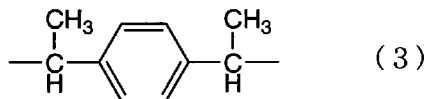
[0010] [2]前記一般式(1)中、R₁が、下記式(2)で示される構造を有する前記[1]に記載の下層膜形成用組成物。

[0011] [化2]

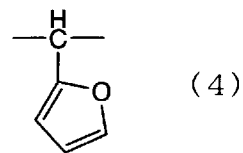


[0012] [3]前記一般式(1)中、Xが、下記式(3)及び／又は(4)で示される構造を有する前記[2]に記載の下層膜形成用組成物。

[0013] [化3]



[0014] [化4]



[0015] [4]酸発生剤(C)を更に含有する前記[3]に記載の下層膜形成用組成物。

[0016] [5]架橋剤(D)を更に含有する前記[3]に記載の下層膜形成用組成物。

[0017] [6]添加剤(B)を更に含有する前記[3]に記載の下層膜形成用組成物。

[0018] [7]基板上に前記[1]～[6]のいずれかに記載の下層膜形成用組成物を塗布し、得られた塗膜を硬化させてレジスト下層膜を形成するレジスト下層膜形成工程、このレジスト下層膜上にレジスト組成物溶液を塗布し、得られた塗膜をプレバークしてレ

レジスト被膜を形成するレジスト被膜形成工程、このレジスト被膜を、フォトマスクを介して選択的に露光する露光工程、露光されたレジスト被膜を現像する現像工程、及びレジスト下層膜と被加工基板をエッチングするエッチング工程、を有するパターン形成方法。

[0019] 本発明の下層膜形成用組成物は、反射防止膜としての機能を有するとともに、パターン転写性能、エッチング選択性、及びインターミキシング防止効果が良好となるという効果を奏するものである。

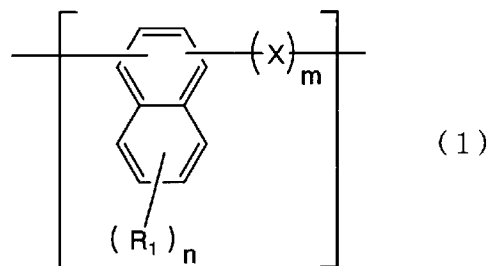
[0020] また、本発明のパターン形成方法は、反射防止膜としての機能を有するとともに、パターン転写性能、エッチング選択性、及びインターミキシング防止効果が良好なレジスト下層膜を形成することができるという効果を奏するものである。

発明を実施するための最良の形態

[0021] 以下、本発明の実施の最良の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常知識に基づいて、以下の実施の形態に対し適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に入ることが理解されるべきである。

[0022] 本発明の下層膜形成用組成物は、下記一般式(1)で示されるナフタレン誘導体構造単位を有する重合体(A) (以下、「重合体(A)」ともいう)を含有するものである。

[0023] [化5]



(式中、 R_1 は水酸基、炭素数1～6の置換可能なアルキル基、炭素数1～6の置換可能なアルコキシ基、炭素数2～10の置換可能なアルコキシカルボニル基、炭素数6～14の置換可能なアリール基、又は炭素数2～6の置換可能なグリシジルエーテル基を示す。 n は0～6の整数である。ただし、 n が2～6のときには複数の R_1 は同一で

も異なってもよい。Xは、メチレン基、炭素数2～20の置換可能なアルキレン基、炭素数6～14の置換可能なアリーレン基、又はアルキレンエーテル基を示す。mは1～8の整数である。mが2～8のときは複数のXは同一でも異なってもよい。また、n+mは1～8の整数である。)

[0024] 重合体(A):

重合体(A)は、ナフタレン誘導体構造単位(以下、「構造単位(イ)」ともいう)を有する重合体である。

[0025] ナフタレン誘導体構造単位:

構造単位(イ)は、置換基 R_1 と置換基Xとを有するものである。置換基 R_1 は水酸基(ヒドロキシル基)、炭素数1～6の置換可能なアルキル基、炭素数1～6の置換可能なアルコキシ基、炭素数2～10の置換可能なアルコキシカルボニル基、炭素数6～14の置換可能なアリール基、又は炭素数2～6の置換可能なグリシジルエーテル基である。なお、nは0～6の整数である。ただし、nが2～6のときには複数の置換基 R_1 は同一でも異なってもよい。

[0026] また、置換基 R_1 で示される水素原子以外の一価の原子又は有機基としては、アルケニル基、ニトロ基、アミノ基、アシル基、カルボキシル基、スルホン酸基、メルカプト基、ヒドロキシメチル基、エステル基、及びエポキシ基等であってもよい。

[0027] 前記アルキル基としては、炭素原子数1～6の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましく、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル等が挙げられる。

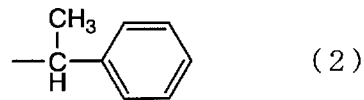
[0028] 前記アルケニル基としては、炭素原子数2～6の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基が好ましく、例えばビニル、アリル等が挙げられる。

[0029] 前記アシル基としては、炭素原子数1～6の脂肪族又は芳香族アシル基が好ましく、例えばアセチル基等が挙げられる。

[0030] 前記アミノ基としては、第一級アミノ基が好ましい。

[0031] さらに、この中でも、ヒドロキシル基、又はアリール基が好ましく、アリール基としては下記式(2)で示される構造単位(以下、「構造単位(ロ)」ともいう)が好ましい。

[0032] [化6]



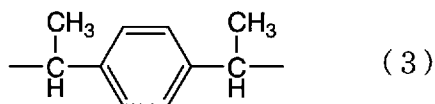
[0033] 構造単位(イ)中のXとしては、アルキレン基、アリーレン基、及びアルキレンエーテル基等を挙げることができる。

[0034] 前記アルキレン基としては、炭素数1~20であって置換可能であることが好ましく、例えばメチレン基、エチレン基等が挙げられる。

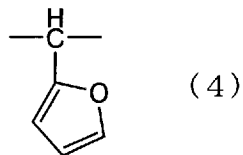
[0035] 前記アリーレン基としては、炭素数6~14であって置換可能であることが好ましく、例えばフェニレン基、ナフタレン基等が挙げられる。なお、mは1~8の整数である。mが2~8のときは複数のXは同一でも異なってもよい。以上のn+mは1~8の整数である。

[0036] 置換基Xとしては、特に、下記式(3)で示される構造(以下、「構造単位(ハ)」ともいう)を有する基、及び/又は下記式(4)で示される構造(以下、「構造単位(ニ)」ともいう)を有する基が好ましい。

[0037] [化7]



[0038] [化8]



[0039] 構造単位(イ)の含有割合は、重合体(A)全体に対して30~300モル%であることが好ましい。更に好ましくは、50~100モル%である。30モル%よりも少な過ぎると分子量が大きくなりすぎ、下層膜形成用組成物の塗布性が悪化する傾向にある。一方、300モル%よりも多過ぎると、分子量が低すぎ、下層膜形成用組成物にスピコートしたとき、ストリエーションが発生する傾向にある。

[0040] 重合体(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算

重量平均分子量(以下、「Mw」と略称する)は、500～8,000であることが好ましく、更に好ましくは1,000～3,000であり、特に好ましくは1,500～2,500である。Mwが500未満では、膜焼成時に成分が揮発して所望の膜厚が得られないという問題が生じる場合があり、8,000を超えると、溶剤への溶解性が低下するという問題が生じる場合がある。

[0041] 重合体(A)は、例えば、置換基 R_1 に構造単位(ロ)を有する構造単位(イ)を含有するもの(「重合体(A-1)」ともいう)、置換基Xに構造単位(ハ)と構造単位(ニ)を有する構造単位(イ)を含有するもの(「重合体(A-2)」ともいう)、置換基 R_1 に構造単位(ロ)を有するとともに、置換基Xに構造単位(ハ)と構造単位(ニ)を有するもの(「重合体(A-3)」ともいう)等であることが好ましい。

[0042] 重合体(A-2):

重合体(A-2)は、例えば、以下に述べる(i)工程、又は(ii)工程で合成することができる。(i)工程としては、ナフタレン誘導体とアルデヒド類とを酸触媒の存在下単独縮合、又は他の共縮合可能な成分と共縮合する工程であり、(ii)工程としては、ナフタレン誘導体とジビニル化合物類とを酸触媒の存在下で単独縮合、又は他の共縮合可能な成分と共縮合する工程である。

[0043] 他の共縮合可能な成分(化合物)としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、*o*-アセトキシスチレン、*m*-アセトキシスチレン、*p*-アセトキシスチレン、*p*-*t*-ブトキシスチレン等の置換スチレン系化合物;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル系化合物;(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物;メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸エステル系化合物;エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ビニル、ジメチルビニルメタクリロイルオキシメチルシラン等の不飽和基含有不飽和カルボン酸エステル;2-クロロエチルビニルエーテル、クロロ酢酸ビニル、クロロ酢酸アリル等

のハロゲン含有ビニル系化合物;2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アリルアルコール等の水酸基含有ビニル系化合物;(メタ)アクリルアミド、クロトン酸アミド等のアミド基含有ビニル系化合物;2-メタクロイルオキシエチルコハク酸、2-メタクロイルオキシエチルマレイン酸等のカルボキシル基含有ビニル系化合物;1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、9-ビニルアントラセン、9-ビニルカルバゾール等のビニルアリアル系化合物等を挙げる事ができる。

- [0044] 上記重合体(A)を構成する構造単位(i)と共縮合可能な成分(化合物)との構成比率は、双方の総モル量に対して、共縮合可能な成分(化合物)が5~100モル%含有することが好ましく、より好ましくは10~100モル%、さらに好ましくは、20~100モル%含有する。

以下に、(i)及び(ii)工程についてさらに説明する。

- [0045] (i)工程:

アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド等の飽和脂肪族アルデヒド類;アクロレイン、メタクロレイン等の不飽和脂肪族アルデヒド類;フルフラール等のヘテロ環式アルデヒド類;ベンズアルデヒド、ナフチルアルデヒド、アントラアルデヒド等の芳香族アルデヒド類等が挙げられる。特に好ましくは、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド及びフルフラールである。これらは1種単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。

- [0046] 縮合反応において、アルデヒド類の使用量は上記ナフタレン誘導体100質量部に対し1~10,000質量部であることが好ましく、特に好ましくは30~120質量部である。

- [0047] また、この縮合反応において、他の共縮合成分として芳香族炭化水素類(以下、「芳香族類」ともいう)を添加してもよい。この場合、ナフタレン誘導体とともに当該芳香族類を反応成分として使用する。この場合の縮合反応は、上記ナフタレン誘導体、芳香族類及びアルデヒド類を混合し、酸触媒の存在下、無溶剤あるいは溶剤中で加熱することにより行われる。

- [0048] 芳香族類としては、ナフタレン誘導体と共縮合重合し得る芳香族類ならば、いずれ

を用いることもできる。例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、アセナフテン等の無置換芳香族炭化水素類；トルエン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、1-メチルナフタレン等のアルキル置換芳香族炭化水素類；フェノール、クレゾール、1-ナフトール、ビスフェノール類、多価フェノール類等のヒドロキシ置換芳香族炭化水素類；安息香酸、1-ナフタレンカルボン酸、9-アントラセンカルボン酸等のカルボキシル置換芳香族炭化水素類；アニリン等のアミノ置換芳香族炭化水素類；クロロベンゼン、ブロモベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素類等が挙げられる。これらは1種単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。

[0049] 上記縮合反応における芳香族類及びアルデヒド類の使用量は、ナフタレン誘導体100質量部に対し、芳香族類が10,000質量部以下、アルデヒド類1~1,000質量部であることが好ましい。

[0050] 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等の有機スルホン酸類；蟻酸、シュウ酸等のカルボン酸類等が挙げられる。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。例えば、アセナフチレン類100質量部に対して、0.001~10,000質量部であることが好ましく、特に好ましくは、0.01~1,000質量部である。

[0051] 縮合時の反応温度は、40℃~200℃であることがよい。反応時間は、反応温度によって種々選択されるが、30分~72時間であることがよい。以上のようにして得られる重合体(A)のMwは、1,000~1,000,000であることが好ましく、特に好ましくは5,000~500,000である。

[0052] (ii) 工程：

ジビニル化合物類としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4-ビニルシクロヘキセン、5-ビニルノボルナ-2-エン、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネン、5-ビニルノボルナジエン等が挙げられ、特に好ましくはジビニルベンゼンである。これらは1種単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。

[0053] 縮合反応において、ジビニル化合物類の使用量は上記ナフタレン誘導体100質量部に対し通常1~10,000質量部であり、好ましくは30~120質量部である。

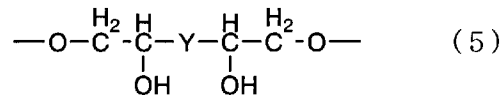
- [0054] また、この縮合反応において、他の共縮合成分として芳香族炭化水素類を添加してもよい。この場合、ナフタレン誘導体とともに当該芳香族類を反応成分として使用する。この場合の縮合反応は、上記ナフタレン誘導体、芳香族類及びジビニル化合物類を混合し、酸触媒の存在下、無溶剤あるいは溶剤中で加熱することにより行われる。
- [0055] 芳香族類としては、上記(i)工程と同様にナフタレン誘導体と共縮合重合しうる芳香族類ならばいずれを用いることもできる。なお、上記(i)工程で例示したものと同様のものを挙げるができる。これらは1種単独であるいは2種以上を混合して使用することができる。
- [0056] 上記縮合反応における芳香族類及びアルデヒド類の使用量は、ナフタレン誘導体100質量部に対し、芳香族類が10,000質量部以下であることが好ましく、アルデヒド類が1~1,000質量部であることが好ましい。
- [0057] 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等の有機スルホン酸類;蟻酸、シュウ酸等のカルボン酸類等を挙げるができる。酸触媒の使用量は、酸類の種類によって種々選択され得るが、アセナフチレン類100質量部に対して、0.001~10,000質量部であることが好ましく、特に好ましくは、0.01~1,000質量部である。
- [0058] 縮合時の反応温度は、40℃~200℃であることが好ましい。反応時間は、反応温度によって種々選択されるが、30分~72時間であることが好ましい。以上のようにして得られる重合体(A)のMwは、1,000~1,000,000であることが好ましく、特に好ましくは5,000~500,000である。
- [0059] 重合体(A-2)中の構造単位(ハ)及び構造単位(ニ)を合わせた比率は、構造単位(イ)に対して5~100モル%であることが好ましく、更に好ましくは10~50モル%である。5モル%よりも少な過ぎると未反応のナフタレン誘導体が多くなり、歩留まりが悪くなる傾向がある。一方、100モル%より多過ぎると、残留モノマーが多く残る傾向がある。なお、構造単位(ハ)に対する構造単位(ニ)の比率は、50~100モル%であることが好ましい。
- [0060] 重合体(A-1):

また、重合体(A)は、例えば、ナフタレン誘導体のナフタレン環と、このナフタレン誘導体に共縮合可能な成分であるビニル化合物類とを酸触媒の存在下作用させる工程(「(iii)工程」ともいう)によって合成することもできる。この(iii)工程によると、重合体(A)は、置換基 R_1 を、ビニル化合物由来の構造単位を有する置換基とすることができる。

- [0061] 上記ビニル化合物類としては、ビニルベンゼン、ジビニルベンゼン、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4-ビニルシクロヘキセン、5-ビニルノボルナ-2-エン、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネン、ブタジエン等が挙げられる。
- [0062] (iii)工程において、ビニル化合物類としてビニルベンゼンを用いると、重合体(A-1)を合成することができる。
- [0063] 重合体(A-1)中の構造単位(ロ)の比率は、構造単位(イ)に対して10~100モル%であることが好ましく、更に好ましくは20~50モル%である。10モル%よりも少な過ぎると未反応のナフタレン誘導体が多くなり、歩留まりが悪くなる傾向がある。一方、100モル%より多過ぎると残留モノマーが多く残る傾向がある。
- [0064] 重合体(A-3):
- 重合体(A-3)は、例えば、(i)工程及び(iii)工程を行うことによって、又は(ii)工程及び(iii)工程を行うことによって、さらには、(i)工程、(ii)工程、及び(iii)工程を行うことによって合成することができる。なお、(i)工程、(ii)工程、及び(iii)工程の順序は特に制限はない。重合体(A-3)中の構造単位(ロ)、構造単位(ハ)、及び構造単位(ニ)を合わせた比率は、構造単位(イ)に対して10~100モル%であることが好ましく、更に好ましくは20~50モル%である。10モル%よりも少な過ぎると未反応のナフタレン誘導体が多くなり、歩留まりが悪くなる傾向がある。一方、100モル%より多過ぎると、残留モノマーが多く残る傾向がある。なお、構造単位(ハ)に対する構造単位(ニ)の比率は、50~100モル%であることが好ましい。
- [0065] 重合体(A-4):
- また、重合体(A)の合成工程としては、置換基 R_1 がヒドロキシル基の場合、ナフタレン誘導体のナフタレン環と2官能性エポキシ類とを酸触媒の存在下で作用させ、置換基Xが下記一般式(5)で示される構造を有するものを得る工程(「(iv)工程」ともいう)

もある。

[0066] [化9]



(式中、Yはメチレン基、炭素数2～20の置換可能なアルキレン基、又は炭素数6～14の置換可能なアリーレン基を示す。)

[0067] 2官能性エポキシ類とは、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するものであり、市販品としては、例えば、エピコート1001、同1002、同1003、同1004、同1007、同1009、同1010、同828(商品名;油化シェルエポキシ社製)などのビスフェノールA型エポキシ樹脂;エピコート807(商品名;油化シェルエポキシ社製)などのビスフェノールF型エポキシ樹脂;エピコート152、同154(商品名;油化シェルエポキシ社製)、EPPN201、同202(商品名;日本化薬社製)などのフェノールノボラック型エポキシ樹脂;EOCN102、同103S、同104S、1020、1025、1027(商品名;日本化薬社製)、エピコート180S75(商品名;油化シェルエポキシ社製)などのクレゾールノボラック型エポキシ樹脂;エピコート1032H60、同XY-4000(商品名;油化シェルエポキシ社製)などのポリフェノール型エポキシ樹脂、CY-175、同177、同179、アラダイトCY-182、同192、184(商品名;チバーガイギー社製)、ERL-4234、4299、4221、4206(商品名;U. C. C社製)、ショーダイン509(商品名;昭和電工社製)、エピクロン200、同400(商品名;大日本インキ社製)、エピコート871、同872(商品名;油化シェルエポキシ社製)、ED-5661、同5662(商品名;セラニーズコーティング社製)などの環状脂肪族エポキシ樹脂;エポライト100MF(共栄社油脂化学工業社製)、エピオールTMP(日本油脂社製)などの脂肪族ポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0068] 本発明の下層膜形成用組成物は、重合体(A)を含むものであるが、この組成物は、重合体(A)を溶解する溶剤を含む液状であることが好ましい。本発明の下層膜形成用組成物において、重合体(A)の含有率は、8～30質量%であることが好ましく、10～15質量%であることが更に好ましい。

[0069] 溶剤:

本発明の下層膜形成用組成物に使用される溶剤としては、重合体(A)を溶解しうるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；

エチ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-n-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類；

トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のトリエチレングリコールジアルキルエーテル類；

[0070] プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；

プロピ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ジエチルエーテル、プロピレングリコールジ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールジ-n-ブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；

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アセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

[0071] 乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸i-プロピル、乳酸n-ブチル、乳酸i-ブチル等の乳酸エステル類；

ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸n-プロピル、ギ酸i-プロピル、ギ酸n-ブチル、ギ酸i-ブチル、ギ酸n-アミル、ギ酸i-アミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブ

ロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸n-アミル、酢酸i-アミル、酢酸n-ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-プロピル、プロピオン酸i-プロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸n-プロピル、酪酸i-プロピル、酪酸n-ブチル、酪酸i-ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；

[0072] ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピルアセテート、3-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-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；

メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；

N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；

γ -ブチロラクトン等のラクトン類

等を挙げることができ、これらを適宜選択して使用することができる。

[0073] これらの溶剤のうち、好ましくは、プロピ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アセテート、乳酸エチル、酢酸n-ブチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン等である。前記溶剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0074] 溶剤の使用量は、得られる組成物の固形分濃度が、5~80質量%であることが好ましく、更に好ましくは5~40質量%、特に好ましくは10~30質量%となる範囲である。

[0075] 本発明の下層膜形成用組成物には、本発明における所期の効果を損なわない限

り、必要に応じて、酸発生剤(C)、架橋剤(D)、及び添加剤(B)を更に配合することが好ましい。添加剤(B)としては、例えば、バインダー樹脂、放射線吸収剤、及び界面活性剤等を挙げることができる。

[0076] 酸発生剤(C):

酸発生剤(C)は、露光あるいは加熱により酸を発生する成分である。

露光により酸を発生する酸発生剤(以下、「光酸発生剤」ともいう。)としては、例えば、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムナフタレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、

ビス(4-t-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、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムナフタレンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、

トリフェニルスルホニウム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ノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、

4-ヒドロキシフェニル・フェニル・メチルスルホニウムp-トルエンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ベンジル・メチルスルホニウムp-トルエンスルホネート、

[0077] シクロヘキシル・メチル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジシクロヘキシルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シアノ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ニトロ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-メチル-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

[0078] 1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-メトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-エトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-メトキシメトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-エトキシメトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、

1-[4-(1-メトキシエトキシ)ナフタレン-1-イル]テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-[4-(2-メトキシエトキシ)ナフタレン-1-イル]テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-メトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-エトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-n-プロポキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、

[0079] 1-(4-i-プロポキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(4-t-ブトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-[4-(2-テトラヒドロフラニルオキシ)ナフタレン-1-イル

]テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-[4-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)ナフタレン-1-イル]テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、

1-(4-ベンジルオキシ)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(ナフチルアセトメチル)テトラヒドロチオフェ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；

[0080] フェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-メトキシフェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1-ナフチルビス(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；

1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル又は1, 2-ナフトキノンジア

ジド-5-スルホン酸エステル等のジアゾケトン化合物系光酸発生剤類；

4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等のスルホン化合物系光酸発生剤類；

ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリス(トリフルオロメタンスルホネート)、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、トリフルオロメタンスルホニルビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボジイミド、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、1, 8-ナフタレンジカルボン酸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化合物系光酸発生剤類等を挙げることができる。

[0081] これらの光酸発生剤のうち、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムナフタレンスルホネート、ビス(4-t-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、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4

-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムナフタレンスルホネート等が好ましい。前記光酸発生剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0082] また、加熱により酸を発生する酸発生剤(以下、「熱酸発生剤」ともいう。)としては、例えば、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、アルキルスルホネート類等を挙げることができる。これらの熱酸発生剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。また、酸発生剤として、光酸発生剤と熱酸発生剤とを併用することもできる。

[0083] 酸発生剤の配合量は、下層膜形成用組成物の固形分100質量部当たり、5, 000質量部以下であることが好ましく、更に好ましくは0. 1~1, 000質量部、特に好ましくは0. 1~100質量部である。本発明の下層膜形成用組成物は、光酸発生剤及び/又は熱酸発生剤を含有することにより、常温を含む比較的低温で各重合体の分子鎖間に有効に架橋反応を生起させることができる。

[0084] 架橋剤(D):

架橋剤(D)は、下層膜形成用組成物を硬化させて得られるレジスト下層膜と、このレジスト下層膜の上に形成されるレジスト被膜との間のインターミキシングを防止し、さらにはレジスト下層膜のクラックを防止する作用を有する成分である。このような架橋剤としては、多核フェノール類や、種々の市販の硬化剤を使用することができる。

[0085] 前記多核フェノール類としては、例えば、4, 4'-ビフェニルジオール、4, 4'-メチレンビスフェノール、4, 4'-エチリデンビスフェノール、ビスフェノールA等の2核フェノール類;4, 4', 4''-メチリデントリスフェノール、4, 4'-[1-{4-(1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル)フェニル}エチリデン]ビスフェノール等の3核フェノール類;ノボラック等のポリフェノール類等を挙げることができる。これらの多核フェノール類のうち、4, 4'-[1-{4-(1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル)フェニル}エチリデン]ビスフェノール、ノボラック等を挙げることができる。前記多核フェノール類は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0086] また、前記硬化剤としては、例えば、2, 3-トリレンジイソシアナート、2, 4-トリレンジイソシアナート、3, 4-トリレンジイソシアナート、3, 5-トリレンジイソシアナート、4

, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアナート等のジイソシアナート類や、以下商品名で、エピコート812、同815、同826、同828、同834、同836、同871、同1001、同1004、同1007、同1009、同1031(以上、油化シェルエポキシ社製)、アラルダイト6600、同6700、同6800、同502、同6071、同6084、同6097、同6099(以上、チバガイギー社製)、DER331、同332、同333、同661、同644、同667(以上、ダウケミカル社製)等のエポキシ化合物;サイメル300、同301、同303、同350、同370、同771、同325、同327、同703、同712、同701、同272、同202、マイコート506、同508(以上、三井サイアナミッド社製)等のメラミン系硬化剤;サイメル1123、同1123-10、同1128、マイコート102、同105、同106、同130(以上、三井サイアナミッド社製)等のベンゾグアナミン系硬化剤;サイメル1170、同1172(以上、三井サイアナミッド社製)、ニカラックN-2702(三和ケミカル社製)等のグリコールウリル系硬化剤等を挙げることができる。これらの硬化剤のうち、メラミン系硬化剤、グリコールウリル系硬化剤等が好ましい。前記硬化剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。また、架橋剤として、多核フェノール類と硬化剤とを併用することもできる。

[0087] 架橋剤の配合量は、下層膜形成用組成物の固形分100質量部当たり、5, 000質量部以下であることが好ましく、更に好ましくは1, 000質量部以下である。

[0088] 添加剤(B):

添加剤(B)は、下層膜形成用組成物に添加される成分のうち、酸発生剤(C)及び架橋剤(D)以外のものであって、レジスト下層膜とレジスト被膜との間のインターミキシングを防止し、下層膜形成用組成物の塗布性を向上させる等の作用を有する成分である。添加剤(B)としては、例えば、バインダー樹脂、放射線吸収剤、及び界面活性剤等を挙げることができる。

[0089] バインダー樹脂としては、種々の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を使用することができる。前記熱可塑性樹脂としては、例えば、

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-1-ペンテン、ポリ-1-ヘキセン、ポリ-1-ヘプテン、ポリ-1-オクテン、ポリ-1-デセン、ポリ-1-ドデセン、ポリ-1-テトラデセン、ポリ-1-ヘキサデセン、ポリ-1-オクタデセン、ポリビニ

ルシクロアルカン等の α -オレフィン系重合体類;ポリ-1,4-ペンタジエン、ポリ-1,4-ヘキサジエン、ポリ-1,5-ヘキサジエン等の非共役ジエン系重合体類;

α , β -不飽和アルデヒド系重合体類;ポリ(メチルビニルケトン)、ポリ(芳香族ビニルケトン)、ポリ(環状ビニルケトン)等の α , β -不飽和ケトン系重合体類;(メタ)アクリル酸、 α -クロルアクリル酸、(メタ)アクリル酸塩、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸ハロゲン化物等の α , β -不飽和カルボン酸又はその誘導体の重合体類;ポリ(メタ)アクリル酸無水物、無水マレイン酸の共重合体等の α , β -不飽和カルボン酸無水物の重合体類;メチレンマロン酸ジエステル、イタコン酸ジエステル等の不飽和多塩基性カルボン酸エステルの重合体類;

- [0090] ソルビン酸エステル、ムコン酸エステル等のジオレフィンカルボン酸エステルの重合体類;(メタ)アクリル酸チオエステル、 α -クロルアクリル酸チオエステル等の α , β -不飽和カルボン酸チオエステルの重合体類;(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル等の(メタ)アクリロニトリル又はその誘導体の重合体類;(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド又はその誘導体の重合体類;スチリル金属化合物の重合体類;ビニルオキシ金属化合物の重合体類;
- ポリイミン類;ポリフェニレンオキシド、ポリ-1,3-ジオキサラン、ポリオキシラン、ポリテトラヒドロフラン、ポリテトラヒドロピラン等のポリエーテル類;ポリスルフィド類;ポリスルホンアミド類;ポリペプチド類;ナイロン66、ナイロン1~ナイロン12等のポリアミド類;脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステル、脂環族ポリエステル、ポリ炭酸エステル等のポリエステル類;ポリ尿素類;ポリスルホン類;ポリアジン類;ポリアミン類;ポリ芳香族ケトン類;ポリイミド類;ポリベンゾイミダゾール類;ポリベンゾオキサゾール類;ポリベンゾチアゾール類;ポリアミノトリアゾール類;ポリオキサジアゾール類;ポリピラゾール類;ポリテトラゾール類;ポリキノキサリン類;ポリトリアジン類;ポリベンゾオキサジノン類;ポリキノリン類;ポリアントラゾリン類
- 等を挙げることができる。

- [0091] また、前記熱硬化性樹脂は、加熱により硬化して溶剤に不溶となり、得られるレジスト下層膜と、その上に形成されるレジスト被膜との間のインターミキシングを防止する作用を有する成分であり、バインダー樹脂として好ましく使用することができる。このよ

うな熱硬化性樹脂としては、例えば、熱硬化性アクリル系樹脂類、フェノール樹脂類、尿素樹脂類、メラミン樹脂類、アミノ系樹脂類、芳香族炭化水素樹脂類、エポキシ樹脂類、アルキド樹脂類等を挙げることができる。これらの熱硬化性樹脂のうち、尿素樹脂類、メラミン樹脂類、芳香族炭化水素樹脂類等が好ましい。

[0092] 前記バインダー樹脂は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。バインダー樹脂の配合量は、各下層膜形成用組成物の重合体100質量部当たり、20質量部以下であることが好ましく、更に好ましくは10質量部以下である。

[0093] また、前記放射線吸収剤としては、例えば、油性染料、分散染料、塩基性染料、メチン系染料、ピラゾール系染料、イミダゾール系染料、ヒドロキシアゾ系染料等の染料類；ビクシン誘導体、ノルビクシン、スチルベン、4, 4'-ジアミノスチルベン誘導体、クマリン誘導体、ピラゾリン誘導体等の蛍光増白剤類；ヒドロキシアゾ系染料、チヌビン234(商品名、チバガイギー社製)、チヌビン1130(商品名、チバガイギー社製)等の紫外線吸収剤類；アントラセン誘導体、アントラキノン誘導体等の芳香族化合物等を挙げることができる。これらの放射線吸収剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。放射線吸収剤の配合量は、下層膜形成用組成物の固形分100質量部当たり、100質量部以下であることが好ましく、更に好ましくは50質量部以下である。

[0094] また、前記界面活性剤は、塗布性、ストリーション、ぬれ性、現像性等を改良する作用を有する成分である。このような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オレイルエーテル、ポリオキシエチレン-n-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-n-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤や、以下商品名で、KP341(信越化学工業社製)、ポリフローNo. 75、同No. 95(以上、共栄社油脂化学工業社製)、エフトップEF101、同EF204、同EF303、同EF352(以上、トーケムプロダクツ社製)、メガファックF171、同F172、同F173(以上、大日本インキ化学工業社製)、フロラードFC430、同FC431、同FC135、同FC93(以上、住友スリーエム社製)、アサヒガードAG710、サーフロンS382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC1

04、同SC105、同SC106(以上、旭硝子社製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、下層膜形成用組成物の固形分100質量部当たり、15質量部以下であることが好ましく、更に好ましくは10質量部以下である。

[0095] 更に、前記以外の添加剤(B)としては、例えば、保存安定剤、消泡剤、接着助剤等を挙げることができる。

[0096] レジスト下層膜を用いたレジストパターンの形成方法:

本発明の下層膜形成用組成物(以下、「下層膜組成物」ともいう。)を用いたレジストパターンの形成方法は、1)基板上に下層膜組成物を塗布し、得られた塗膜を硬化させてレジスト下層膜を形成するレジスト下層膜形成工程、2)該レジスト下層膜上にレジスト組成物溶液を塗布し、得られた塗膜をプレバークしてレジスト被膜を形成するレジスト被膜形成工程、3)該レジスト被膜を、フォトマスクを介して選択的に露光する露光工程、4)露光したレジスト被膜を現像する現像工程、及び5)レジスト下層膜をエッチングするエッチング工程を有する。

以下、各工程について説明する。

[0097] 1)レジスト下層膜形成工程:

基板としては、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆したウエハー等を使用することができる。下層膜組成物の塗布は、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の方法で実施することができる。その後、露光及び/又は加熱することにより塗膜を硬化させる。露光される放射線は、使用される光酸発生剤の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、 γ 線、分子線、イオンビーム等から適切に選択される。下層膜組成物が光酸発生剤を含有し、かつ露光する場合には、常温でも塗膜を有効に硬化させることが可能である。また加熱温度は、90~350°C程度であることが好ましく、更に好ましくは200~300°C程度である。下層膜組成物が熱酸発生剤を含有する場合は、例えば、90~150°C程度でも塗膜を有効に硬化させることが可能である。本工程で形成されるレジスト下層膜の膜厚は、0.1~5 μ mであることが好ましい。

[0098] 2)レジスト被膜形成工程:

レジスト下層膜上に、レジスト被膜が所定の膜厚となるようにレジスト組成物溶液を塗布する。その後、プレバークして、塗膜中の溶剤を揮発させて、レジスト被膜を形成する。この際のプレバークの温度は、レジスト組成物の種類等に応じて適宜調整されるが、30～200℃程度であることが好ましく、更に好ましくは50～150℃である。

[0099] 前記レジスト組成物としては、例えば、光酸発生剤を含有するポジ型又はネガ型の化学増幅型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド系感光剤とからなるポジ型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂と架橋剤とからなるネガ型レジスト組成物等を挙げることができる。

[0100] レジスト被膜をレジスト下層膜上に形成させる際に使用されるレジスト組成物溶液は、固形分濃度が、5～50質量%程度であることが好ましく、レジスト被膜の形成前には、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過される。なお、本工程では、市販のレジスト組成物溶液をそのまま使用することもできる。

[0101] 3) 露光工程:

露光に用いられる放射線としては、レジスト組成物に使用される光酸発生剤の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、γ線、分子線、イオンビーム等から適切に選択されるが、好ましくは遠紫外線であり、特に、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(波長157nm)、Kr₂エキシマレーザー(波長147nm)、ArKrエキシマレーザー(波長134nm)、極紫外線(波長13nm等)等が好ましい。

[0102] 4) 現像工程:

露光後のレジスト被膜を現像し、洗浄し、乾燥することにより、所定のレジストパターンを形成させる。本工程では、解像度、パターンプロファイル、現像性等を向上させるため、露光したのち現像前に、ポストバークを行うこともできる。

[0103] 本工程で用いられる現像液は、使用されるレジスト組成物の種類に応じて適宜選択されるが、ポジ型化学増幅型レジスト組成物やアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト組成物の場合の現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチル

ジエチルアミン、ジメチル・エタノールアミン、トリエタノールアミン、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、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性水溶液を挙げることができる。また、これらのアルカリ性水溶液には、水溶性有機溶剤、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や、界面活性剤を適量添加することもできる。

[0104] 5) エッチング工程:

得られたレジストパターンをマスクとし、例えば酸素プラズマ等のガスプラズマを用いて、レジスト下層膜の乾式エッチングを行う。すると、所定の基板加工用のレジストパターンが得られる。

実施例

[0105] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。また、各種物性値の測定方法、及び諸特性の評価方法を以下に示す。なお、測定及び評価に用いた性能評価用サンプルの作製方法は後述する。

[0106] 光学特性:

直径8インチのシリコンウエハー上に、下層膜形成用組成物をスピコートしたのち、300°Cのホットプレート上で120秒間加熱して、膜厚0.3 μm のレジスト下層膜を形成した。このレジスト下層膜について、J. A. WOOLLAM社製分光エリプソメータV UV-VASEを用いて、波長193nmにおける屈折率(n値)と吸光度(k値)を測定した。

[0107] 現像後のパターン形状:

パターン形状は、性能評価用サンプルのレジスト被膜のパターン形状を走査型電子顕微鏡により観察して評価した。評価結果は、矩形の場合『良好』とし、矩形以外の形状(例えばT-top、スカム等)を『不良』とした。

[0108] 定在波防止効果:

定在波防止効果は、性能評価用サンプル中のレジスト被膜に対する定在波の影響

の有無を走査型電子顕微鏡により観察して評価した。評価結果は、パターン側面にレジスト下層膜からの反射による定在波が見られなかった場合を『良好』とし、定在波が見られた場合を『不良』とした。

[0109] インターミキシング防止効果:

インターミキシング防止効果は、レジスト下層膜を形成し、このレジスト下層膜をシクロヘキサノンに室温で1分間浸漬して、浸漬前後の膜厚変化を測定した。測定は、分光エリプソメータUV1280E (KLA-TENCOR社製)を用いた。評価結果は、膜厚変化が認められない場合を『良好』、膜厚変化が認められる場合を『不良』とした。

[0110] エッチング耐性:

光学特性評価と同様にして、レジスト下層膜を形成し、このレジスト下層膜をエッチング装置EXAM (神鋼精機社製)を用いて、 $CF_4/Ar/O_2$ (CF_4 :40mL/min、Ar:20mL/min、 O_2 :5mL/min;圧力:20Pa;RFパワー:200W;処理時間:40秒;温度:15°C)でエッチング処理した。エッチング耐性は、処理前後の膜厚を測定して算出した。

[0111] 合成例1 (重合体(A-1)の合成):

コンデンサー、温度計、攪拌装置を備えた反応装置に1-ナフトール100部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100部、パラホルムアルデヒド50部を仕込み、蔞酸2部を添加し、脱水しながら120°Cに昇温、5時間反応した後、100°Cに冷却しパラトルエンスルホン酸を1部添加した。同反応物にスチレン40部を120°Cにて60分かけて滴下し、4時間保持し、140°Cにて2時間反応した重合体(A-1)を得た。

[0112] 合成例2 (重合体(A-2)の合成):

コンデンサー、温度計、攪拌装置を備えた反応装置に1-ナフトール100部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100部、パラトルエンスルホン酸(PTSA)1部を添加し、120°Cに昇温、ジビニルベンゼン(DVB)40部を120°Cにて30分かけて滴下し、2時間保持、140°Cに昇温し3時間反応させた後、100°Cに冷却しPTSAを1部添加した。同反応物にスチレン40部を120°Cにて60分かけて滴下し、4時間保持し、140°Cにて2時間反応した重合体(A-2)を得た。

[0113] 合成例3(重合体(A-3)の合成):

コンデンサー、温度計、攪拌装置を備えた反応装置に1-ナフトール100部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100部、パラトルエンスルホン酸(PTSA)1部を添加し、120°Cに昇温、ジビニルベンゼン(DVB)30部、およびフルフラール20部を120°Cにて30分かけて滴下し、2時間保持、140°Cに昇温し3時間反応させた後、100°Cに冷却しPTSAを1部添加した。同反応物にスチレン40部を120°Cにて60分かけて滴下し、4時間保持し、140°Cにて2時間反応した重合体(A-3)を得た。

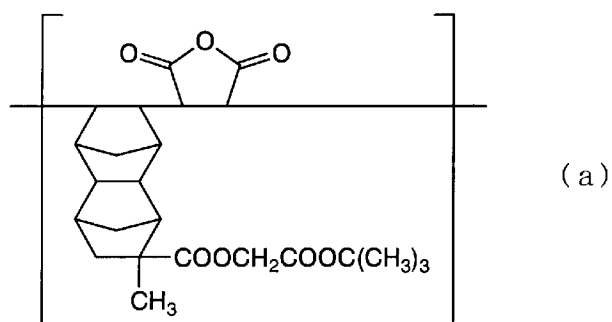
[0114] 分子量の測定:

以上の合成例1~3で得られた重合体(A-1)~(A-3)のMwは、東ソー社製GPCカラム(G2000HXL:2本、G3000HXL:1本)を用い、流量:1.0ml/分、溶出溶剤:テトラヒドロフラン、カラム温度:40°Cの分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ(検出器:示差屈折計)により測定した。

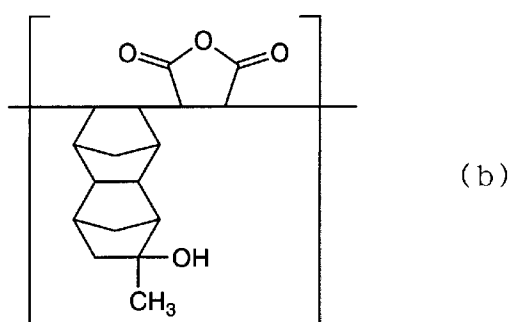
[0115] 調製例1(ArF用レジスト組成物溶液の調製):

還流管を装着したセパラブルフラスコに、窒素気流下で、8-メチル-8-t-ブトキシカルボニルメトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン(単量体(a)という)29部、8-メチル-8-ヒドロキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン(単量体(b)という)10部、無水マレイン酸(単量体(c)という)18部、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールジアクリレート4部、t-ドデシルメルカプタン1部、アゾビスイソブチロニトリル4部、及び1,2-ジエトキシエタン60部を仕込み、攪拌しつつ70°Cで6時間重合した。その後、反応溶液を大量のn-ヘキサン/i-プロピルアルコール(質量比=1/1)混合溶媒中に注いで樹脂を凝固させた。凝固した樹脂を該混合溶媒で数回洗浄したのち、真空乾燥して、上記単量体(a)、(b)及び(c)のそれぞれに由来する、下記式(a)~(c)で示される各繰り返し単位のモル比が64:18:18であり、Mwが27,000の樹脂(収率60%)を得た。なお、この樹脂の分子量は、上記の重合体(A-1)~(A-3)と同様にして測定した。

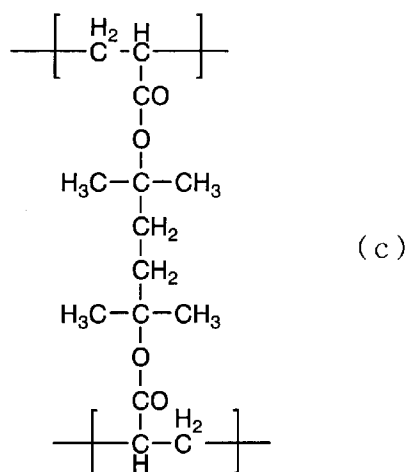
[0116] [化10]



[0117] [化11]



[0118] [化12]

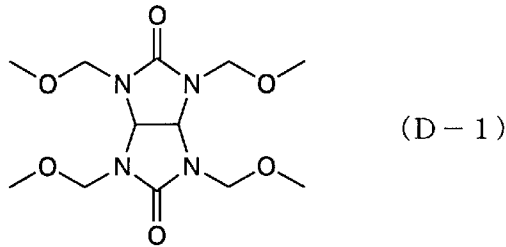


[0119] 上記の樹脂80部、1-(4-メキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート1.5部、及びトリ-n-オクチルアミン0.04部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート533部に溶解して、ArF用レジスト組成物溶液を調製した。

[0120] (実施例1(下層膜形成用組成物の調製))

重合体(A-1)10部、酸発生剤としてビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート(C-1)0.5部、及び架橋剤として、下記式(D-1)で示されるテトラメチルグリコールウリル(D-1)0.5部を、プロピレングリコールモノメチルアセテート89部に溶解した。この溶液を孔径0.1 μm のメンブランフィルターでろ過して、下層膜形成用組成物(I)を調製した。

[0121] [化13]



[0122] 性能評価用サンプルの作製方法:

続いて、以下の方法に従って、ArF用ポジ型レジストパターンを作製した。

まず、直径8インチのシリコンウエハー上に、下層膜形成用組成物(I)をスピコートしたのち、180°C及び300°Cのホットプレート上でそれぞれ60秒間加熱して、膜厚0.3 μm のレジスト下層膜を形成した。その後、このレジスト下層膜上に3層レジストプロセス用中間層組成物溶液(商品名「NFC SOG080」、JSR社製)をスピコートし、200°C及び300°Cのホットプレート上でそれぞれ60秒間加熱して、膜厚0.05 μm の中間層被膜を形成した。その後、中間層被膜上に、上記調製例1で得たArF用レジスト組成物溶液をスピコートし、130°Cのホットプレート上で90秒間プレバークして、膜厚0.2 μm のレジスト被膜を形成した。その後、NIKON社製ArFエキシマレーザー露光装置(レンズ開口数0.78、露光波長193nm)を用い、マスクパターンを介して、最適露光時間だけ露光した。その後、130°Cのホットプレート上で90秒間ポストバークしたのち、2.38%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、25°Cで1分間現像し、水洗し、乾燥して、ArF用ポジ型レジストパターンを得た。

[0123] なお、本実施例の下層膜形成用組成物(I)を用いて作製した性能評価用サンプル(ArF用ポジ型レジストパターン)の性能評価結果は、次の通りである。光学特性のn値、k値はそれぞれ1.43、0.52であり、パターン形状、定在波防止効果、及びイン

ターミキシング防止効果は、それぞれ良好であった。また、エッチング耐性(エッチングレート)は180nm/minであった。

[0124] (実施例2、3(下層膜形成用組成物の調製))

実施例1における重合体(A-1)を、それぞれ合成例2、3で合成した重合体(A-2)、(A-3)に替えた以外は実施例1と同様にして下層膜形成用組成物(II)及び(II I)を調製した。その後、実施例1と同様にして、レジスト下層膜及び性能評価用サンプル(ArF用ポジ型レジストパターン)の評価を行った。

[0125] (実施例4(下層膜形成用組成物の調製))

重合体(A-1)10部、酸発生剤としてビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート(C-1)1.0部を、プロピレングリコールモノメチルアセテート89部に溶解した。その後、この溶液を孔径0.1 μ mのメンブランフィルターでろ過して、下層膜形成用組成物(IV)を調製した。その後、実施例1と同様にして、レジスト下層膜及び性能評価用サンプル(ArF用ポジ型レジストパターン)の評価を行った。

[0126] (実施例5、6(下層膜形成用組成物の調製))

実施例4における重合体(A-1)を、それぞれ合成例2、3で合成した重合体(A-2)、(A-3)に替えた以外は実施例4と同様にして下層膜形成用組成物(V)及び(V I)を調製した。その後、実施例1と同様にして、レジスト下層膜及び性能評価用サンプル(ArF用ポジ型レジストパターン)の評価を行った。

[0127] (実施例7(下層膜形成用組成物の調製))

重合体(A-1)10部を、プロピレングリコールモノメチルアセテート89部に溶解した。その後、この溶液を孔径0.1 μ mのメンブランフィルターでろ過して、下層膜形成用組成物(VII)を調製した。その後、実施例1と同様にして、レジスト下層膜及び性能評価用サンプル(ArF用ポジ型レジストパターン)の評価を行った。

[0128] (実施例8、9(下層膜形成用組成物の調製))

実施例7における重合体(A-1)を、それぞれ合成例2、3で合成した重合体(A-2)、(A-3)に替えた以外は実施例7と同様にして下層膜形成用組成物(VIII)及び(IX)を調製した。その後、実施例1と同様にして、レジスト下層膜及び性能評価用サ

ンプル(ArF用ポジ型レジストパターン)の評価を行った。

[0129] (実施例10(下層膜形成用組成物の調製))

実施例7における重合体(A-1)を、合成例3で合成した重合体(A-3)に替え、溶剤を乳酸エチルに替えてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとした以外は実施例7と同様にして下層膜形成用組成物(X)を調製した。その後、実施例1と同様にして性能評価用サンプル(ArF用ポジ型レジストパターン)を作製し、所定の評価を行った。

[0130] (比較例1)

下層膜形成用組成物の代わりにフェノールノボラック樹脂を用いた以外は、実施例1と同様にして、レジスト下層膜及び性能評価用サンプル(ArF用ポジ型レジストパターン)の評価を行った。

[0131] (比較例2)

下層膜形成用組成物の代わりにフェノールノボラック樹脂を用いた以外は、実施例4と同様にして、レジスト下層膜及び性能評価用サンプル(ArF用ポジ型レジストパターン)の評価を行った。

[0132] (比較例3)

下層膜形成用組成物の代わりにフェノールノボラック樹脂を用いた以外は、実施例7と同様にして、レジスト下層膜及び性能評価用サンプル(ArF用ポジ型レジストパターン)の評価を行った。

[0133] 表1に、実施例1~10、及び比較例1~3の各配合成分及び配合処方(部)を示す。

。

[0134] [表1]

	重合体	配合処方(部)	酸発生剤	配合処方(部)	架橋剤	配合処方(部)	溶剤
実施例1	A-1	10	C-1	0.5	D-1	0.5	プロピレングリコール モノメチルエーテルアセテート
実施例2	A-2	10	C-1	0.5	D-1	0.5	プロピレングリコール モノメチルエーテルアセテート
実施例3	A-3	10	C-1	0.5	D-1	0.5	プロピレングリコール モノメチルエーテルアセテート
実施例4	A-1	10	C-1	1	-	-	プロピレングリコール モノメチルエーテルアセテート
実施例5	A-2	10	C-1	1	-	-	プロピレングリコール モノメチルエーテルアセテート
実施例6	A-3	10	C-1	1	-	-	プロピレングリコール モノメチルエーテルアセテート
実施例7	A-1	10	-	-	-	-	乳酸エチル
実施例8	A-2	10	-	-	-	-	乳酸エチル
実施例9	A-3	10	-	-	-	-	乳酸エチル
実施例10	A-3	10	-	-	-	-	プロピレングリコール モノメチルエーテルアセテート
比較例1	フェノール ノボラック樹脂	10	C-1	0.5	D-1	0.5	乳酸エチル
比較例2	フェノール ノボラック樹脂	10	C-1	1	-	-	乳酸エチル
比較例3	フェノール ノボラック樹脂	10	-	-	-	-	乳酸エチル

[0135] 性能評価結果:

実施例2~10、及び比較例1~3における光学特性、パターン形状、定在波防止効果、及びインターミキシング防止効果の評価結果は表2に示す。

[0136] [表2]

	光学特性		パターン形状	定在波防止効果	インターミキシング防止効果
	n値	k値			
実施例1	1.43	0.52	良好	良好	良好
実施例2	1.38	0.42	良好	良好	良好
実施例3	1.39	0.36	良好	良好	良好
実施例4	1.41	0.52	良好	良好	良好
実施例5	1.36	0.42	良好	良好	良好
実施例6	1.37	0.36	良好	良好	良好
実施例7	1.40	0.50	良好	良好	良好
実施例8	1.35	0.40	良好	良好	良好
実施例9	1.36	0.34	良好	良好	良好
実施例10	1.36	0.34	良好	良好	良好
比較例1	1.38	0.72	不良	不良	良好
比較例2	1.36	0.72	不良	不良	不良
比較例3	1.35	0.70	不良	不良	不良

[0137] また、実施例2～10及び比較例1～3におけるエッチング耐性の評価結果は表3に示す。

[0138] [表3]

	エッチングレート (nm/min)
実施例1	180
実施例2	160
実施例3	165
実施例4	175
実施例5	155
実施例6	160
実施例7	170
実施例8	155
実施例9	160
実施例10	160
比較例1	230
比較例2	225
比較例3	220

産業上の利用可能性

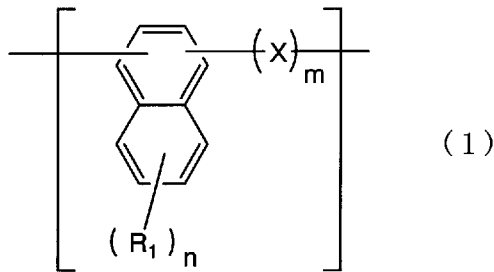
[0139] 本発明に係る下層膜形成用組成物は、ドライエッチング耐性に優れ、反射防止効

果が高く、かつレジストとインターミキシングを生じることのない反射防止膜を形成することができるため、高集積度の集積回路の製造に特に有用である。

請求の範囲

- [1] 下記一般式(1)で示されるナフタレン誘導体構造単位を有する重合体(A)を含有する下層膜形成用組成物。

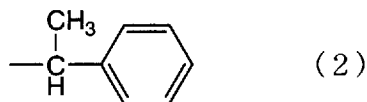
[化1]



(式中、 R_1 は水酸基、炭素数1～6の置換可能なアルキル基、炭素数1～6の置換可能なアルコキシ基、炭素数2～10の置換可能なアルコキシカルボニル基、炭素数6～14の置換可能なアリール基、又は炭素数2～6の置換可能なグリシジルエーテル基を示す。 n は0～6の整数である。ただし、 n が2～6のときには複数の R_1 は同一でも異なってもよい。 X は、メチレン基、炭素数2～20の置換可能なアルキレン基、炭素数6～14の置換可能なアリーレン基、又はアルキレンエーテル基を示す。 m は1～8の整数である。 m が2～8のときは複数の X は同一でも異なってもよい。また、 $n+m$ は1～8の整数である。)

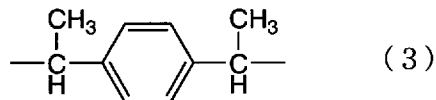
- [2] 前記一般式(1)中、 R_1 が、下記式(2)で示される構造を有する請求項1に記載の下層膜形成用組成物。

[化2]

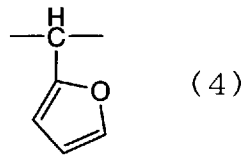


- [3] 前記一般式(1)中、 X が、下記式(3)及び／又は(4)で示される構造を有する請求項2に記載の下層膜形成用組成物。

[化3]



[化4]



- [4] 酸発生剤(C)を更に含有する請求項3に記載の下層膜形成用組成物。
- [5] 架橋剤(D)を更に含有する請求項3に記載の下層膜形成用組成物。
- [6] 添加剤(B)を更に含有する請求項3に記載の下層膜形成用組成物。
- [7] 基板上に請求項1～6のいずれか一項に記載の下層膜形成用組成物を塗布し、得られた塗膜を硬化させてレジスト下層膜を形成するレジスト下層膜形成工程、
このレジスト下層膜上にレジスト組成物溶液を塗布し、得られた塗膜をプレバークしてレジスト被膜を形成するレジスト被膜形成工程、
このレジスト被膜を、フォトマスクを介して選択的に露光する露光工程、
露光されたレジスト被膜を現像する現像工程、及び
レジスト下層膜と被加工基板をエッチングするエッチング工程、
を有するパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/055147

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/11, H01L21/027

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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 Y A	JP 2004-205676 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 22 July, 2004 (22.07.04), Claims; Par. Nos. [0085] to [0089] (Family: none)	1, 4-7 4-6 2, 3
X Y A	JP 2005-114921 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 28 April, 2005 (28.04.05), Claims; Par. Nos. [0121] to [0122], [0135] to [0138] (Family: none)	1, 4-7 4-6 2, 3
X Y A	JP 2002-14474 A (Toshiba Corp.), 18 January, 2002 (18.01.02), Claims; Par. Nos. [0042] to [0057] (Family: none)	1, 7 4-6 2, 3

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
02 April, 2007 (02.04.07)

Date of mailing of the international search report
17 April, 2007 (17.04.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/055147

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2004-205685 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 22 July, 2004 (22.07.04), Claims; Par. Nos. [0082] to [0090] (Family: none)	1, 4-7 4-6 2, 3
P, X P, A	JP 2006-293207 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 October, 2006 (26.10.06), Claims; Par. Nos. [0113] to [0114], [0129] to [0130], [0135] to [0138] (Family: none)	1, 4-7 2, 3
A	JP 2005-15532 A (JSR Corp.), 20 January, 2005 (20.01.05), Full text (Family: none)	1-7

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, 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 (IPC))
 Int.Cl. G03F7/11, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2007年
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年
 日本国登録実用新案公報 1994-2007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 請求の範囲の番号
X Y A	J P 2 0 0 4 - 2 0 5 6 7 6 A (信越化学工業株式会社) 2 0 0 4 . 0 7 . 2 2 , 【特許請求の範囲】 , 【 0 0 8 5 】 - 【 0 0 8 9 】 (ファミリーなし)	1, 4-7 4-6 2, 3
X Y A	J P 2 0 0 5 - 1 1 4 9 2 1 A (信越化学工業株式会社) 2 0 0 5 . 0 4 . 2 8 , 【特許請求の範囲】 , 【 0 1 2 1 】 - 【 0 1 2 2 】 , 【 0 1 3 5 】 - 【 0 1 3 8 】 (ファミリーなし)	1, 4-7 4-6 2, 3

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 02.04.2007	国際調査報告の発送日 17.04.2007
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 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 請求の範囲の番号
X Y A	JP 2002-14474 A (株式会社東芝) 2002.01.18, 【特許請求の範囲】, 【0042】 - 【0057】 (ファミリーなし)	1,7 4-6 2,3
X Y A	JP 2004-205685 A (信越化学工業株式会社) 2004.07.22, 【特許請求の範囲】, 【0082】 - 【0090】 (ファミリーなし)	1,4-7 4-6 2,3
P, X P, A	JP 2006-293207 A (信越化学工業株式会社) 2006.10.26, 【特許請求の範囲】, 【0113】 - 【0114】, 【0129】 - 【0130】, 【0135】 - 【0138】 (ファミリーなし)	1,4-7 2,3
A	JP 2005-15532 A (JSR株式会社) 2005.01.20, 全文 (ファミリーなし)	1-7