

(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
2022年3月24日(24.03.2022)



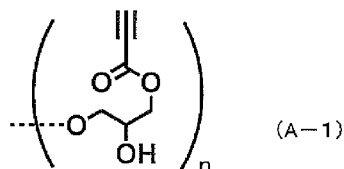
(10) 国際公開番号

WO 2022/059504 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
G03F 7/38 (2006.01) H01L 21/312 (2006.01)
G03F 7/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/032321
- (22) 国際出願日: 2021年9月2日(02.09.2021)
- (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 2020-155549 2020年9月16日(16.09.2020) JP
- (71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 光武 祐希 (MITSUTAKE, Yuki); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP). 服部 隼人 (HATTORI, Hayato); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP). 広原 知忠 (HIROHARA, Tomotada); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所(HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2番地 新御茶ノ水アーバントリニティ Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) Title: STEP SUBSTRATE COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 段差基板被覆組成物



(57) Abstract: [Problem] To provide a step substrate coating composition for efficiently forming a coating that is capable of filling and flattening a pattern. [Solution] A step substrate coating composition comprising a compound (A) of a main agent, a crosslinking agent, and a solvent, the compound (A) including a partial structure expressed by formula (A-1) (where the broken line represents bonding with an aromatic ring, the aromatic ring forming a polymer skeleton or a monomer, and n represents an integer of 1-4).

(57) 要約: 【課題】パターンへの充填性と平坦化性を有する被膜を効率よく形成する段差基板被覆組成物を提供する。【解決手段】主剤の化合物(A)と、架橋剤と、溶剤とを含む段差基板被覆組成物であって、該化合物(A)が下記式(A-1) (式中、破線は芳香族環との結合を示し、芳香族環はポリマー骨格を構成する芳香族環であるか又はモノマーを構成する芳香族環であり、nは1乃至4の整数を示す。)で表される部分構造を含む化合物である段差基板被覆組成物。



WO 2022/059504 A1

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：段差基板被覆組成物

技術分野

[0001] 本発明は、段差を有する基板上加熱で硬化され、平坦化膜を形成するための段差基板被覆組成物と、その段差基板被覆組成物を用いた平坦化された積層基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体集積回路装置は微細なデザインルールに加工されるようになってきた。光リソグラフィー技術により一層微細なレジストパターンを形成するためには、露光波長を短波長化する必要がある。

ところが、露光波長の短波長化に伴って焦点深度が低下するために、基板上に形成された被膜の平坦化性を向上させることが必要になる。すなわち微細なデザインルールを持つ半導体装置を製造するためには、基板上の平坦化技術が重要になってきている。

[0003] これまで、平坦化膜の形成方法としては、例えばレジスト膜の下に形成されるレジスト下層膜を光硬化により形成する方法が開示されている。

側鎖にエポキシ基、オキセタン基を有するポリマーと光カチオン重合開始剤とを含むレジスト下層膜形成組成物、又はラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有するポリマーと光ラジカル重合開始剤とを含むレジスト下層膜形成組成物が開示されている（特許文献1参照）。

[0004] また、エポキシ基、ビニル基等のカチオン重合可能な反応性基を有するケイ素系化合物と、光カチオン重合開始剤、光ラジカル重合開始剤とを含むレジスト下層膜形成組成物が開示されている（特許文献2参照）

また、側鎖に架橋性官能基（例えばヒドロキシ基）を有するポリマーと架橋剤と光酸発生剤とを含有するレジスト下層膜を用いる半導体装置の製造方法が開示されている（特許文献3参照）。

また、プロパルギル基を導入した光架橋系のレジスト下層膜が開示されて

いる。(特許文献4参照)

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開パンフレットWO2006/115044
 特許文献2：国際公開パンフレットWO2007/066597
 特許文献3：国際公開パンフレットWO2008/047638
 特許文献4：国際公開パンフレットWO2017/154921

発明の概要

発明が解決しようとする課題

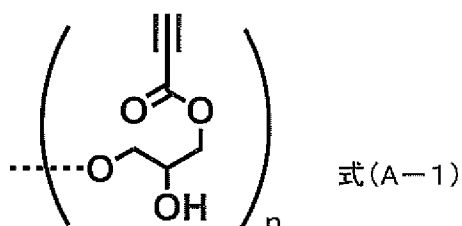
- [0006] 従来の段差基板被覆組成物には、加熱後、さらに光照射を加え、平坦化膜を形成するため、製造工程が複雑で、手間がかかる。そして、光照射の場合に、段差基板被覆組成物種類及び性質に合わせて露光波長や露光量を調節しないといけないため、調節作業を要する光照射の工程を有する平坦化膜の生産効率が悪く、生産コストが高いという問題があった。
- [0007] 従って、本発明の課題は加熱のみのプロセスで、オープンエリア及びパターンエリアへの充填性が高い塗膜を形成することが可能な、平坦化被膜を基板上に形成するための段差基板被覆組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明は第1観点として、主剤の化合物(A)と、架橋剤と、溶剤とを含む段差基板被覆組成物であって、

該化合物(A)が下記式(A-1)

[化1]



(式中、破線は芳香族環との結合を示し、芳香族環はポリマー骨格を構成す

る芳香族環であるか又はモノマーを構成する芳香族環であり、 n は1乃至4の整数を示す。)

で表される部分構造を含む化合物である段差基板被覆組成物、

第2観点として、上記芳香族環がベンゼン環、ナフタレン環、又はアントラセン環である第1観点到記載の段差基板被覆組成物、

第3観点として、上記芳香族環が含まれるポリマーはヒドロキシアリールノボラック構造を含むポリマーであって、そのヒドロキシル基が式(A-1)の部分構造で置換されたポリマーである第1観点到又は第2観点到記載の段差基板被覆組成物、

第4観点として、上記芳香族環が含まれるモノマーは芳香族環のヒドロキシル基が式(A-1)の部分構造で置換されたモノマーである第1観点到又は第2観点到記載の段差基板被覆組成物、

第5観点として、更に酸発生剤を含む第1観点到乃至第4観点到のいずれか一つに記載の段差基板被覆組成物、

第6観点として、更に界面活性剤を含む第1観点到乃至第5観点到のいずれか一つに記載の段差基板被覆組成物、

第7観点として、段差を有する基板に第1観点到乃至第6観点到のいずれか一つに記載の段差基板被覆組成物を塗布する工程(i)、及び工程(i)で塗布された組成物を加熱する工程(ii)を含む被覆基板の製造方法、

第8観点として、上記工程(ii)において、100℃乃至500℃の温度で加熱する第7観点到記載の被覆基板の製造方法、

第9観点として、上記段差を有する基板がオープンエリア(非パターンエリア)と、DENCE(密)及びISO(粗)からなるパターンエリアとを有し、パターンのアスペクト比が0.1乃至100である第7観点到又は第8観点到記載の被覆基板の製造方法、

第10観点として、上記段差を有する基板がオープンエリア(非パターンエリア)と、DENCE(密)及びISO(粗)からなるパターンエリアとを有し、オープンエリアとパターンエリアとのBias(塗布段差)が $1n$

m乃至50nmである第7観点乃至第9観点のいずれか一つに記載の被覆基板の製造方法、

第11観点として、段差を有する基板上に第1観点乃至第6観点のいずれか一つに記載の段差基板被覆組成物からなる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、次いでこれを光若しくは電子線の照射、又は光若しくは電子線の照射中乃至その後に加熱し、その後の現像によりレジストパターンを形成する工程、形成されたレジストパターンにより該下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法、

第12観点として、前記下層膜を形成する工程が上記段差を有する基板に第1観点乃至第6観点のいずれか一つに記載の段差基板被覆組成物を塗布する工程(i)、及び工程(i)で塗布された組成物を加熱する工程(ii)を含む第11観点に記載の半導体装置の製造方法、

第13観点として、上記工程(ii)において、100℃乃至500℃の温度で加熱する第12観点に記載の半導体装置の製造方法、

第14観点として、上記段差を有する基板がオープンエリア(非パターンエリア)と、DENCE(密)及びISO(粗)からなるパターンエリアとを有し、パターンのアスペクト比が0.1乃至100である基板である第11観点乃至第13観点のいずれか一つに記載の半導体装置の製造方法、

第15観点として、上記段差を有する基板がオープンエリア(非パターンエリア)と、DENCE(密)及びISO(粗)からなるパターンエリアとを有し、上記段差基板被覆組成物から得られた下層膜が1nm乃至50nmのオープンエリアとパターンエリアとのBias(塗布段差)を有する第11観点乃至第14観点のいずれか一つに記載の半導体装置の製造方法、

第16観点として、段差を有する基板に第1観点乃至第6観点のいずれか一つに記載の段差基板被覆組成物からなる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、次いでこれを光若しくは電子線の照射、又は光若しくは電子線の照射中乃至そ

の後に加熱し、その後の現像によりレジストパターンを形成する工程、形成されたレジストパターンによりハードマスクをエッチングする工程、パターン化されたハードマスクにより該下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された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17観点として、前記下層膜を形成する工程が上記段差を有する基板に第1観点乃至第6観点のいずれか一つに記載の段差基板被覆組成物を塗布する工程(i)、及び工程(i)で塗布された組成物を加熱する工程(ii)を含む第16観点到に記載の半導体装置の製造方法、

第18観点として、上記工程(ii)において、100℃乃至500℃の温度で加熱する第17観点到に記載の半導体装置の製造方法、

第19観点として、上記段差を有する基板がオープンエリア(非パターンエリア)と、DENCE(密)及びISO(粗)からなるパターンエリアとを有し、パターンのアスペクト比が0.1乃至100である基板である第17観点又は第18観点到に記載の半導体装置の製造方法、及び

第20観点として、上記段差を有する基板がオープンエリア(非パターンエリア)と、DENCE(密)及びISO(粗)からなるパターンエリアとを有し、上記段差基板被覆組成物から得られた下層膜が1nm乃至50nmのオープンエリアとパターンエリアとのBias(塗布段差)を有する第17観点乃至第19観点的いずれか一つに記載の半導体装置の製造方法である。

発明の効果

[0009] 本発明の段差基板被覆組成物は、加熱のみで硬化することができ、そしてレジスト下層膜の製造プロセスが簡単であり、レジスト下層膜さらに被覆基板の生産効率を上げることができる。また、本発明の段差基板被覆組成物は、段差基板上のオープンエリア(非パターンエリア)や、DENCE(密)及びISO(粗)からなるパターンエリアを問わず、平坦な膜を段差基板上に形成することができる。

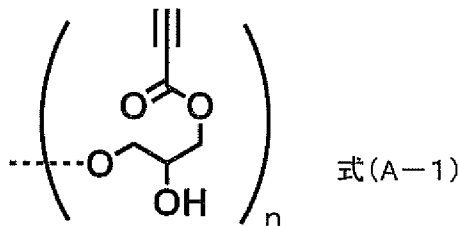
つまり、本発明の段差基板被覆組成物により、オープンエリア及びパターンエリアへの良好な充填性能と、充填後の平坦化性能が同時に満たされた、優れた平坦化膜を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] [主剤]

本発明は、主剤の化合物（A）と、架橋剤と、溶剤を含む段差基板被覆組成物であって、該化合物（A）が下記式（A-1）

[化2]



で表される部分構造を含む化合物である段差基板被覆組成物。

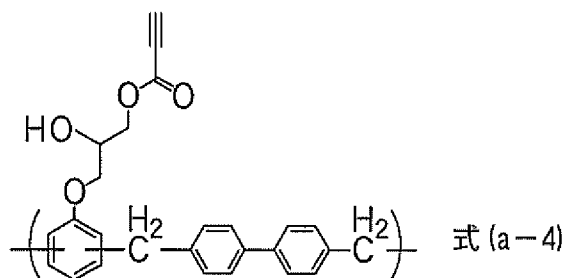
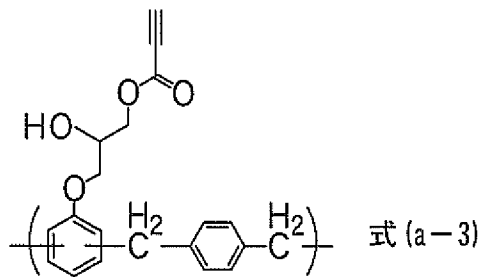
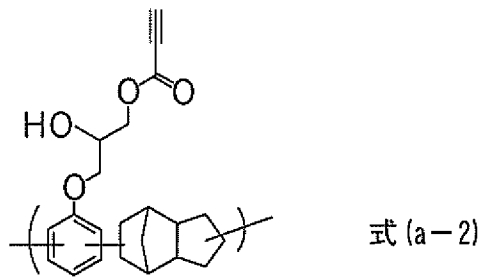
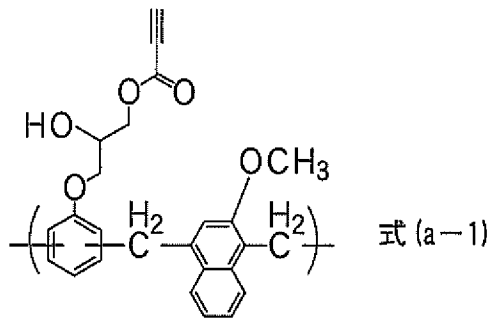
[0011] 式（A-1）中、 n は1乃至4の整数を示し、破線は芳香族環との結合を示し、芳香族環はポリマー骨格を構成する芳香族環であるか又はモノマーを構成する芳香族環である。

[0012] 上記芳香族環はベンゼン環、ナフタレン環、又はアントラセン環とすることができる。

[0013] 芳香族環が含まれるポリマーがヒドロキシアリールノボラック構造を含むポリマーであって、そのヒドロキシル基が式（A-1）の部分構造で置換されたポリマーとすることができる。これらアリール基はベンゼン、ナフタレンに由来する芳香族基を用いることができる。

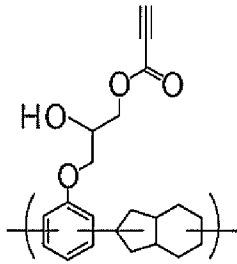
[0014]

[化3]

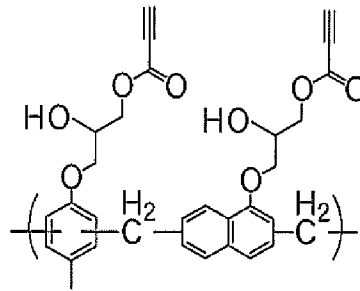


[0015]

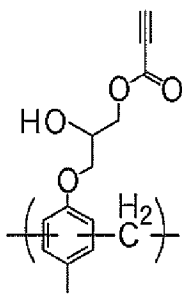
[化4]



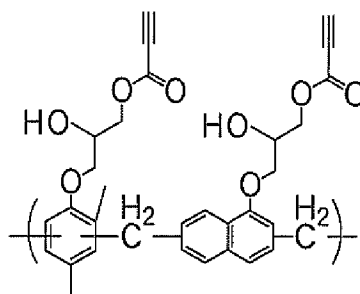
式 (a-5)



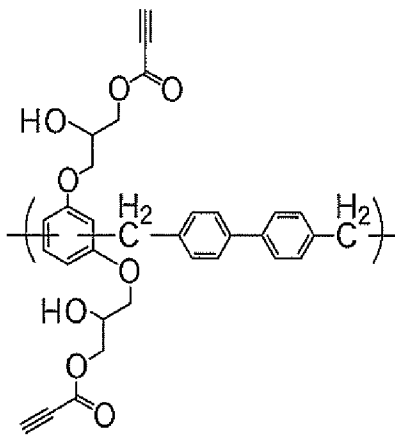
式 (a-6)



式 (a-7)



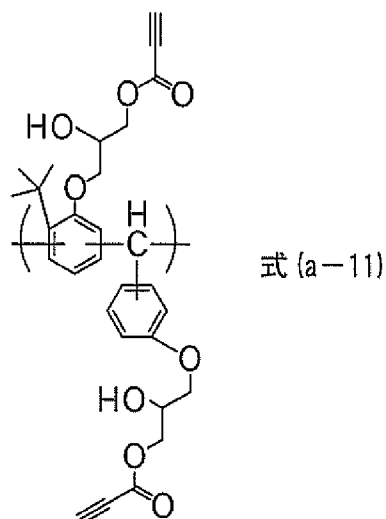
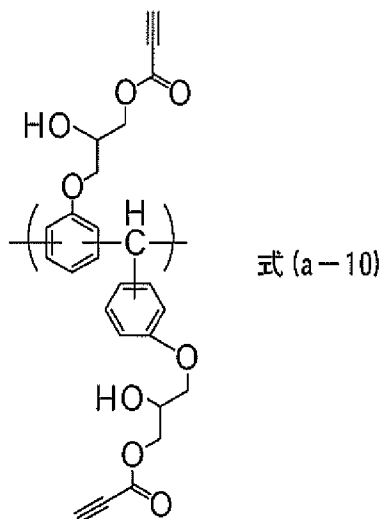
式 (a-8)



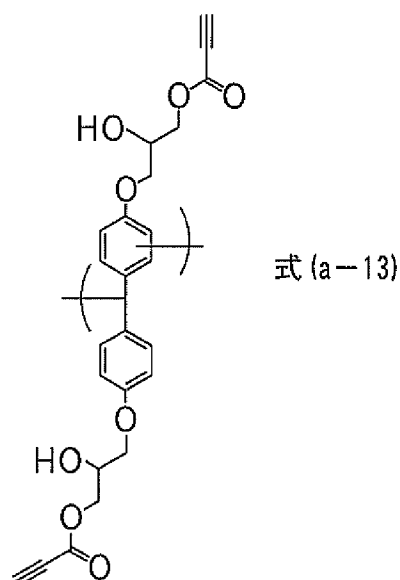
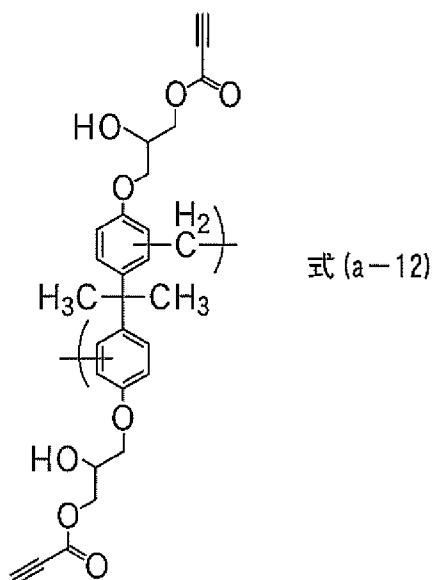
式 (a-9)

[0016]

[化5]



[0017] [化6]



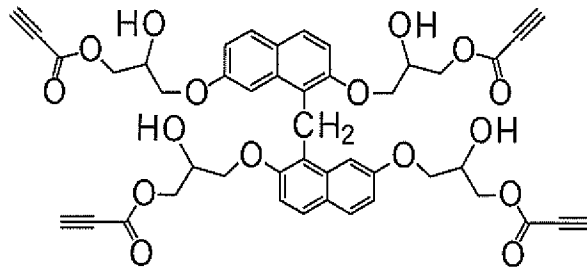
[0018] 式 (a-1) 乃至式 (a-13) のポリマーは、製法は限定されるものではないが公知の方法に従い例えば前駆体ポリマーのエポキシ基がプロピオール酸と縮合反応することによって合成される。

[0019] 上記ポリマーの重量平均分子量は600乃至1000000、又は600乃至200000、又は1500乃至15000である。

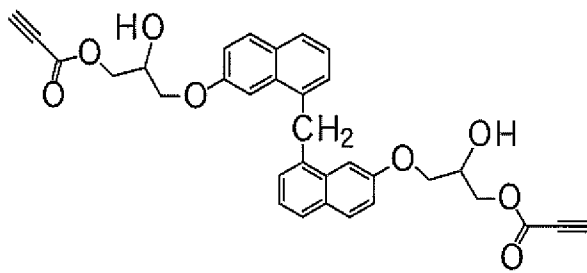
[0020] また、本発明では、芳香族環が含まれるモノマーは芳香族環のグリシジルエーテル基が式 (A-1) の部分構造で置換されたモノマーとすることがで

きる。

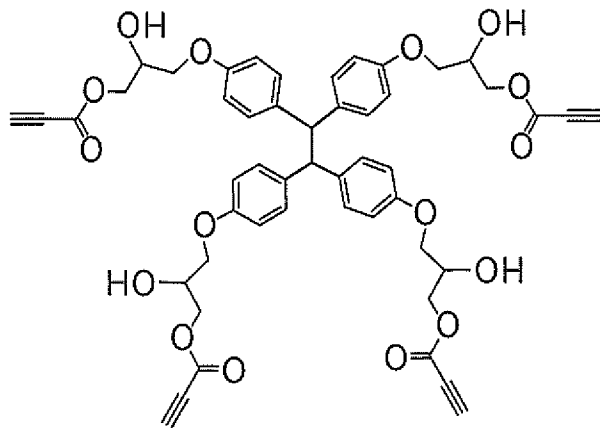
[0021] [化7]



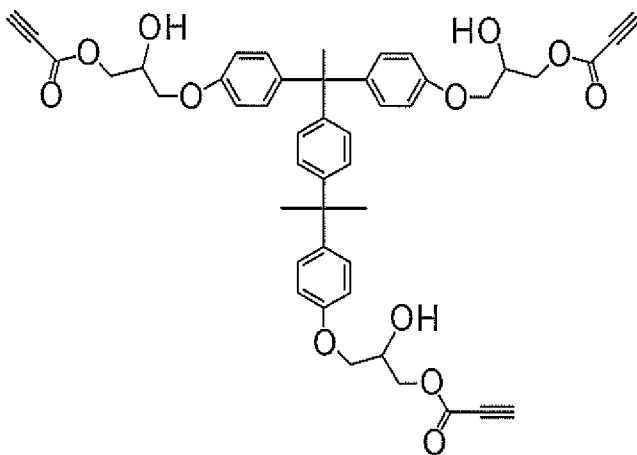
式 (aa-1)



式 (aa-2)

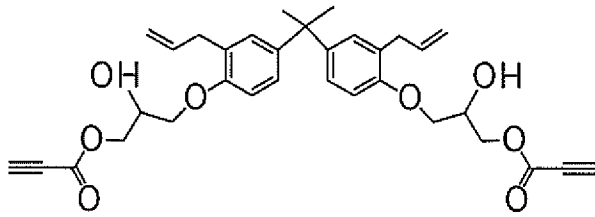


式 (aa-3)

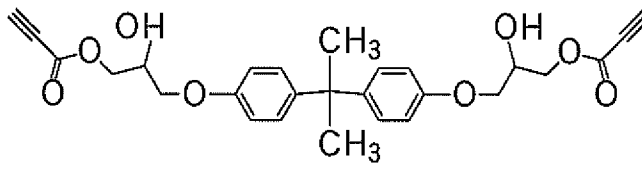


式 (aa-4)

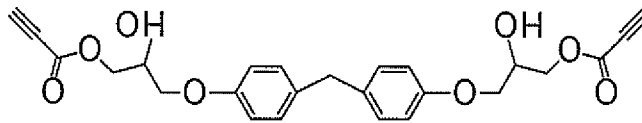
[0022] [化8]



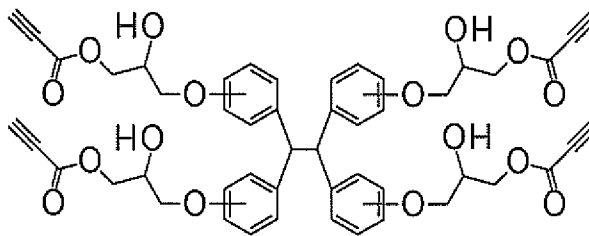
式 (aa-5)



式 (aa-6)



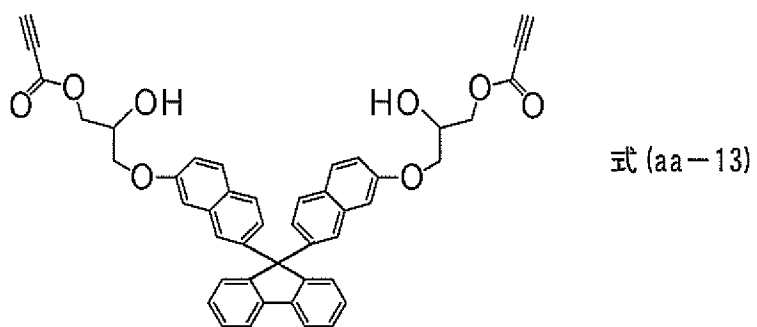
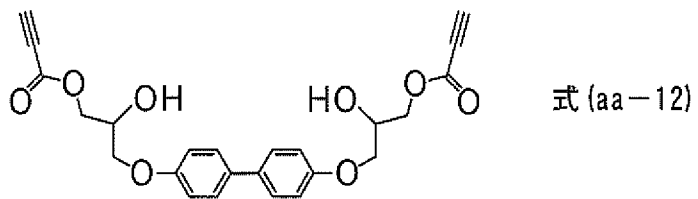
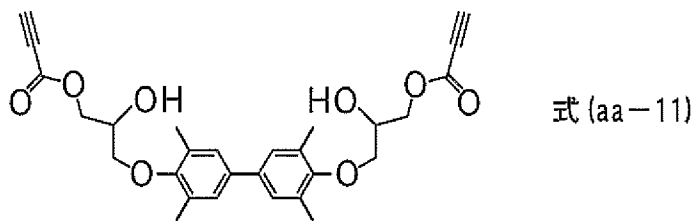
式 (aa-7)



式 (aa-8)

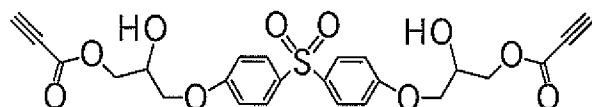
[0023]

[化9]

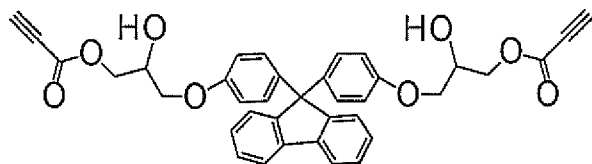


[0024]

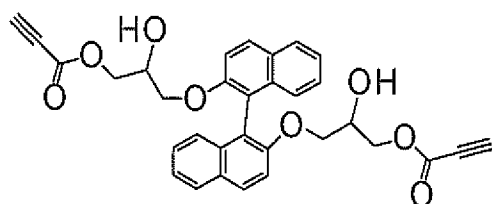
[化10]



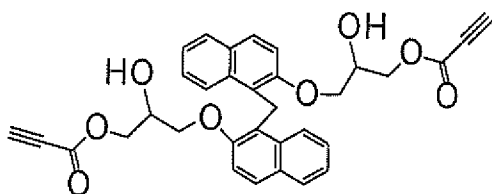
式 (aa-14)



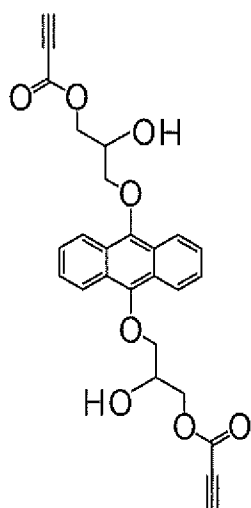
式 (aa-15)



式 (aa-16)



式 (aa-17)



式 (aa-18)

[0025] 式 (aa-1) 乃至式 (aa-8)、式 (aa-11) 乃至式 (aa-18) のモノマー化合物は、前駆体モノマーのエポキシ基がプロピオール酸との縮合によって置換されることで合成される。

[0026] 上記芳香族環が含まれるモノマーは分子量が200乃至10000、又は200乃至2000、又は200乃至1000の範囲で使用することができる。

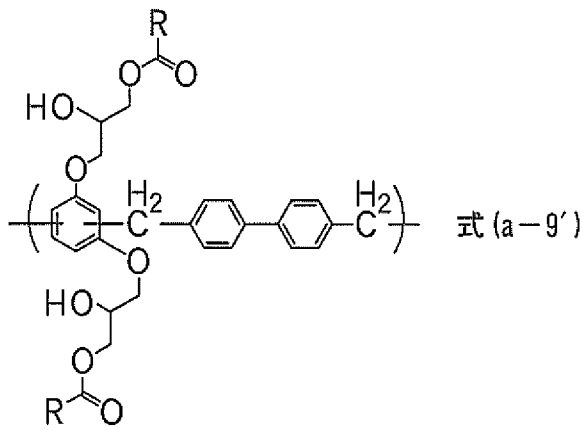
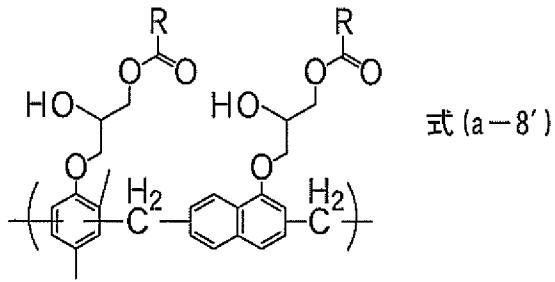
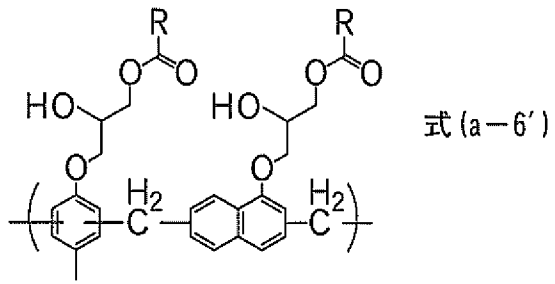
[0027] 上記芳香族環が含まれるポリマーまたはモノマーはプロピオール酸と反応させる際に任意の他の芳香族カルボン酸と混合して反応させることもできる。

芳香族カルボン酸としては例えば安息香酸、ナフタレンカルボン酸、アントラセンカルボン酸、ピレンカルボン酸等が挙げられ、これらのカルボン酸はベンゼン環上に1つ以上のヒドロキシル基、アルデヒド基、メトキシメチル基、アミノ基、メチロール基、アリル基、エチニル基、プロパルギル基が置換していても良い。

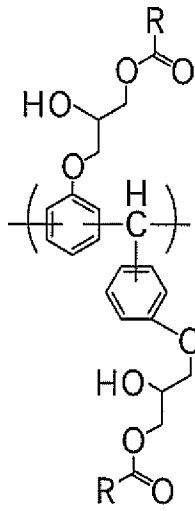
プロピオール酸と芳香族カルボン酸との比率は、プロピオール酸1モルに対して芳香族カルボン酸0.1～50モル程度であり、0.1～10モル程度が好ましく、0.1～2モルがより好ましい。

[0028] プロピオール酸と芳香族カルボン酸を混合して反応させた場合に得られるポリマーまたはモノマーの例としては以下のものが挙げられる。

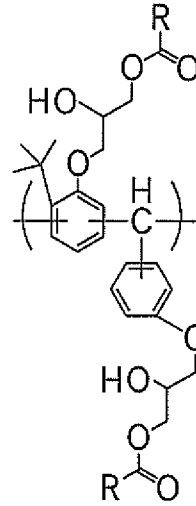
[化11]



[化12]

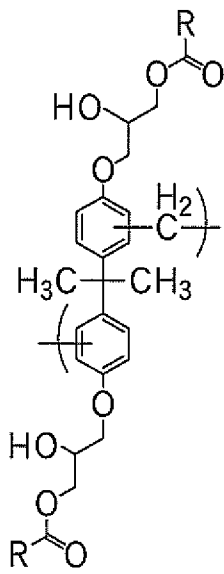


式(a-10')

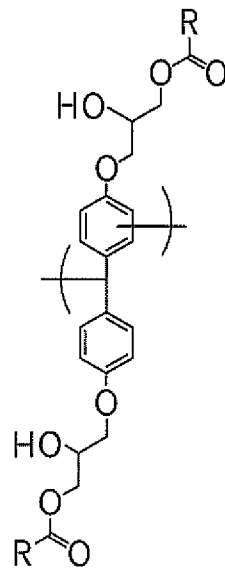


式(a-11')

[化13]

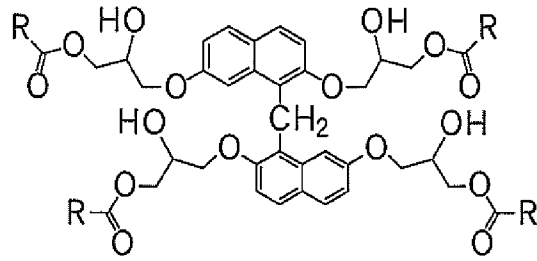


式(a-12')

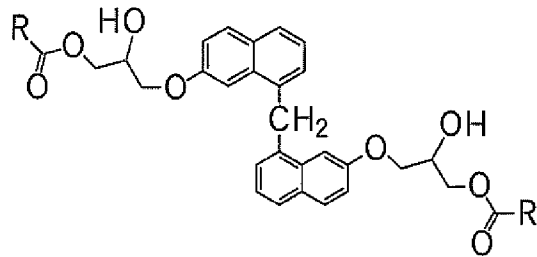


式(a-13')

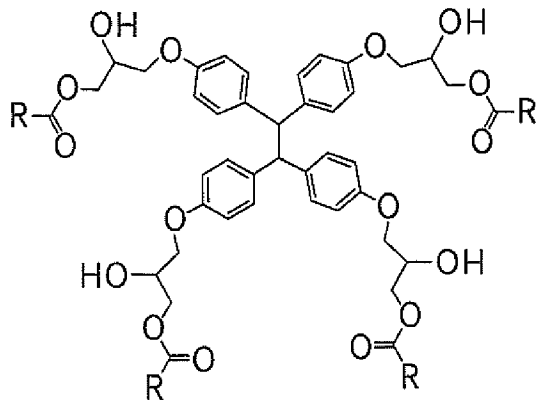
[化14]



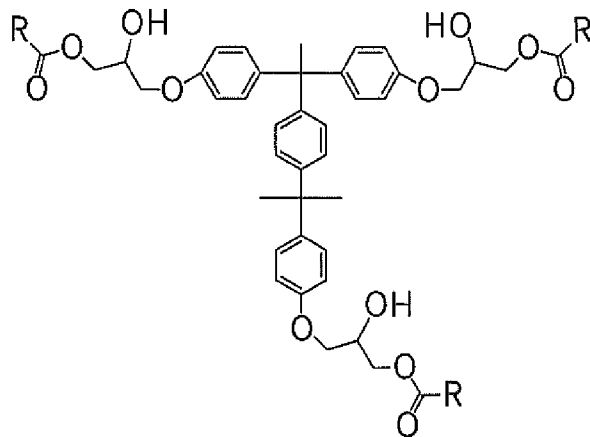
式 (aa-1')



式 (aa-2')

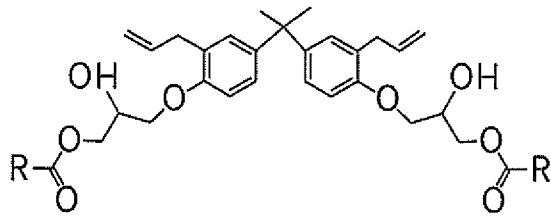


式 (aa-3')

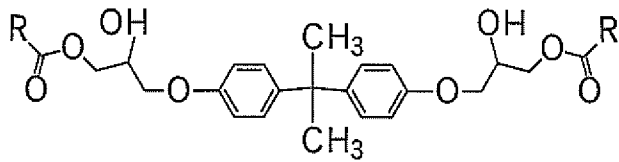


式 (aa-4')

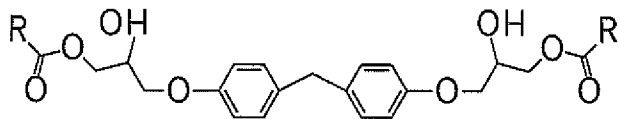
[化15]



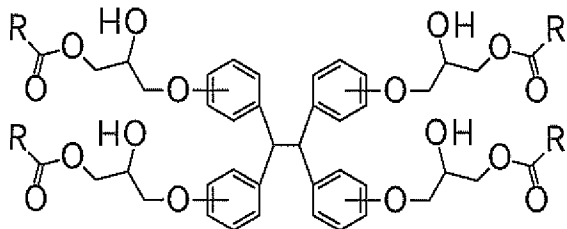
式 (aa-5')



式 (aa-6')

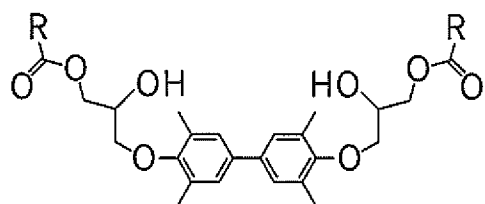


式 (aa-7')

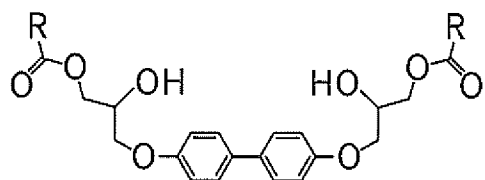


式 (aa-8')

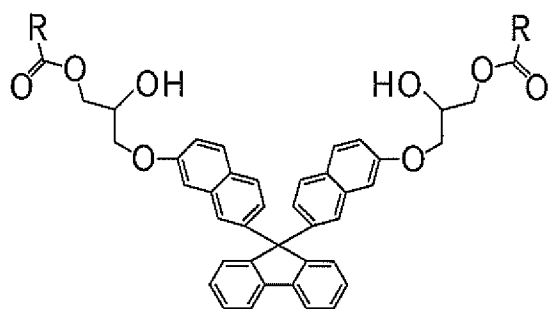
[化16]



式 (aa-11')

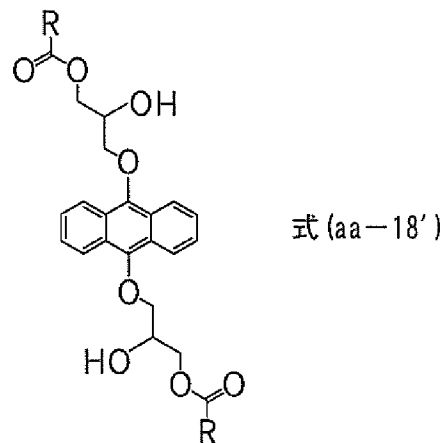
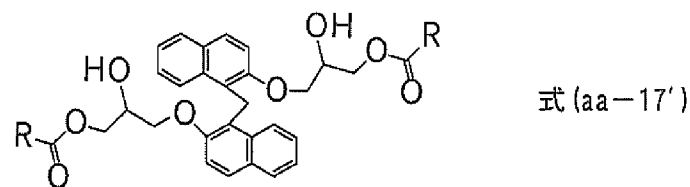
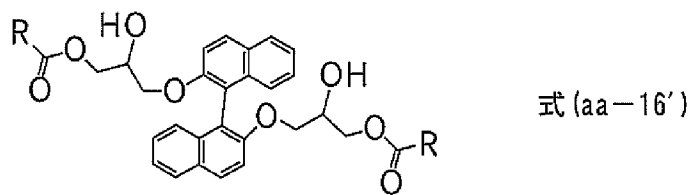
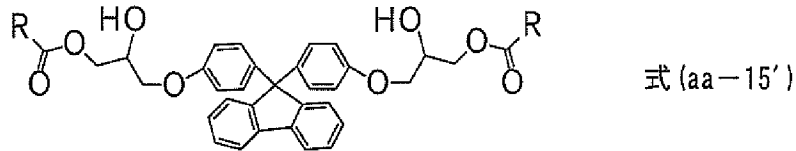
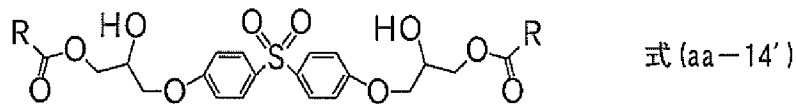


式 (aa-12')



式 (aa-13')

[化17]



[0029] 前記構造式中のRは前記芳香族カルボン酸由来の芳香環またはHCC-基であり、少なくとも1つ以上はHCC-基である。

[0030] [架橋剤]

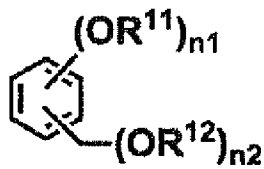
本発明の段差基板被覆組成物は架橋剤を含むことができる。その架橋剤としては、メラミン系、置換尿素系、またはそれらのポリマー系等が挙げられ

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（例えば、テトラメトキシメチルグリコールウリル）、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、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。

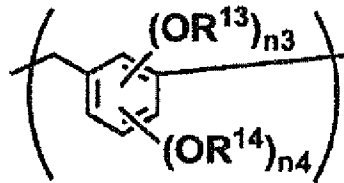
[0031] また、上記架橋剤としては耐熱性の高い架橋剤を用いることができる。耐熱性の高い架橋剤としては分子内に芳香族環（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環）を有する架橋形成置換基を含有する化合物を好ましく用いることができる。

[0032] この化合物は下記式（4）の部分構造を有する化合物や、下記式（5）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18]



式(4)

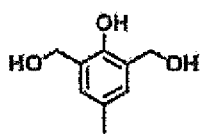


式(5)

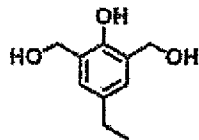
上記 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} は水素原子又は炭素数1乃至10のアルキル基であり、これらのアルキル基は上述の例示を用いることができる。

[0033] 式（4）及び式（5）の化合物、ポリマー、オリゴマーは以下に例示される。

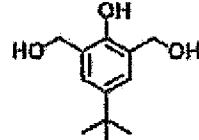
[化19]



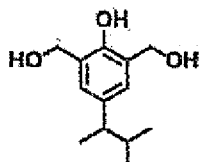
式(4-1)



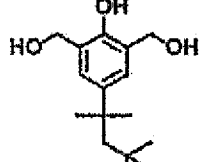
式(4-2)



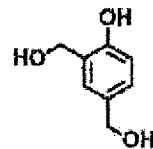
式(4-3)



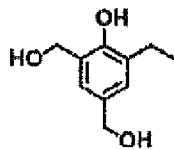
式(4-4)



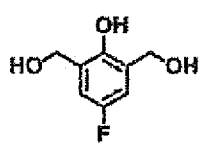
式(4-5)



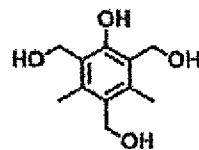
式(4-6)



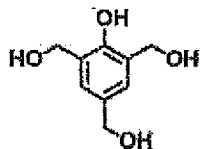
式(4-7)



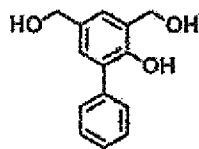
式(4-8)



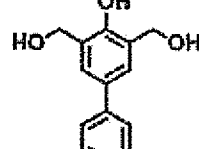
式(4-9)



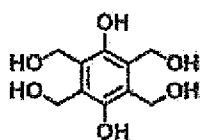
式(4-10)



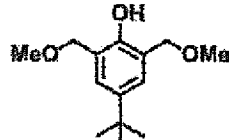
式(4-11)



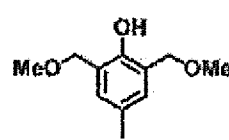
式(4-12)



式(4-13)

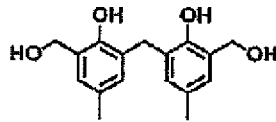


式(4-14)

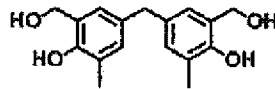


式(4-15)

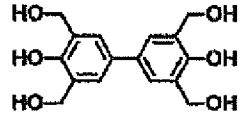
[化20]



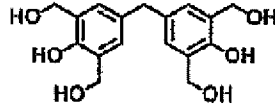
式(4-16)



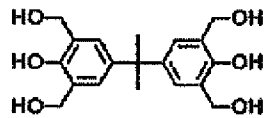
式(4-17)



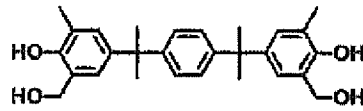
式(4-18)



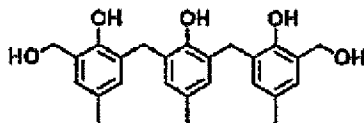
式(4-19)



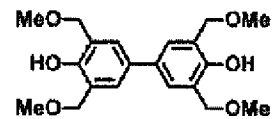
式(4-20)



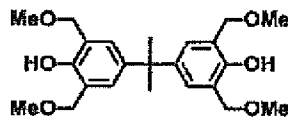
式(4-21)



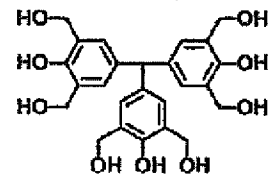
式(4-22)



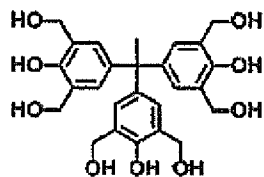
式(4-23)



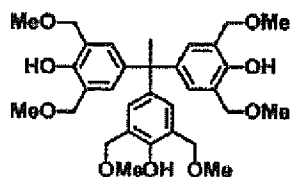
式(4-24)



式(4-25)



式(4-26)



式(4-27)

[0034] 上記化合物は旭有機材工業株式会社、本州化学工業株式会社の製品として入手することができる。例えば、上記架橋剤の中で、式(4-23)の化合物は本州化学工業株式会社、商品名TMOM-BPとして、式(4-24)の化合物は旭有機材工業株式会社、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、使用する塗布溶媒、使用する下地基板、要求される溶液粘度、要求される膜形状などにより変動するが、全固形分に対して0.001質量%以上、0.01質量%以上、0.05質量%以上、0.5質量%以上、又は1.0質量%以上であり、80質量%以下、50質量%以下、4

0質量%以下、20質量%以下、又は10質量%以下である。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、本発明の上記重合体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。

[0035] [溶剤]

本発明で化合物(A)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、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、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、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、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ブチルエーテル、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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、キシレン、スチレン、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、エトシキ酢酸エチル、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、1-オクタノール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、トリメチレングリコール、1-メトキシ-2-ブタノール

ル、シクロヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、プロピレングリコール、ベンジルアルコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、 γ -ブチルラクトン、アセトン、メチルイソプロピルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルノーマルブチルケトン、酢酸イソプロピルケトン、酢酸ノーマルプロピル、酢酸イソブチル、メタノール、エタノール、イソプロパノール、tert-ブタノール、アリルアルコール、ノーマルプロパノール、2-メチル-2-ブタノール、イソブタノール、ノーマルブタノール、2-メチル-1-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-エチルヘキサノール、イソプロピルエーテル、1, 4-ジオキサン、N, N-ジメチルパターンムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、N-シクロヘキシル-2-ピロリジノン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。

[0036] [酸及び／又は酸発生剤]

本発明の段差基板被覆組成物は酸及び／又は酸発生剤を含有することができる。

酸としては例えば、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ピリジニウムp-トルエンスルホン酸、ピリジニウムフェノールスルホン酸、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が挙げられる。

酸は一種のみを使用することができ、または二種以上を組み合わせで使用することができる。配合量は全固形分に対して、通常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5質量%である。

[0037] 酸発生剤としては、熱酸発生剤が挙げられる。

熱酸発生剤としては、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、K-PURE〔登録商標〕CXC-1612、同CXC-1614、同TAG-2172、同TAG-2179、同TAG-2678、同TAG2689、同TAG2700（キングインダストリーズ社製）、及びSI-45、SI-60、SI-80、SI-100、SI-110、SI-150（三新化学工業（株）製）その他有機スルホン酸アルキルエステル等が挙げられる。

[0038] 酸発生剤は一種のみを使用することができ、または二種以上を組み合わせ使用することができる。

酸発生剤が使用される場合、その割合としては、レジスト下層膜形成組成物の固形分100質量部に対して、0.01乃至10質量部、または0.1乃至8質量部、または0.5乃至5質量部である。

[0039] [界面活性剤]

本発明の段差基板被覆組成物は界面活性剤を含有することができる。前記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ニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン

系界面活性剤、エフトップ〔登録商標〕EF301、同EF303、同EF352（三菱マテリアル電子化成（株）製）、メガファック〔登録商標〕F171、同F173、同R30、同R-30N、R-40、同R-40LM（DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガード〔登録商標〕AG710、サーフロン〔登録商標〕S-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）を挙げることができる。これらの界面活性剤から選択された1種類を添加してもよいし、2種以上を組合せて添加することもできる。

前記界面活性剤の含有割合は、本発明の段差基板被覆組成物から後述する溶剤を除いた固形分に対して、例えば0.01質量%乃至5質量%、又は0.01質量%乃至2質量%、又は0.01質量%乃至0.2質量%、又は0.01質量%乃至0.1質量%、又は0.01質量%乃至0.09質量%である。

[0040] [被覆基板および半導体装置の製造方法]

次に本発明の段差基板被覆組成物を用いた平坦化膜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段差基板被覆組成物を塗布後、ベーク（加熱）することで被膜を作成する。即ち、段差を有する基板に段差基板被覆組成物を塗布する工程（i）、及び工程（i）で塗布された組成物を加熱する工程（ii）を含み被覆基板が製造される。

[0041] スピナーを用いて塗布する時、例えば回転数100乃至5000で、10乃至180秒間行って塗布することができる。

[0042] 上記基板はオープンエリア（非パターンエリア）と、DENCE（密）及びISO（粗）からなるパターンエリアとを有し、パターンのアスペクト比が0.1乃至10、又は0.1乃至100であるものを用いることができる

- 。
- [0043] 非パターンエリアとは基板上でパターン（例えば、ホールやトレンチ構造）のない部分を示し、DENCE（密）は基板上でパターンが密集している部分を示し、ISO（粗）は基板上でパターンとパターンの間隔が広くパターンが点在している部分を示す。パターンのアスペクト比はパターンの幅に対するパターン深さの比率である。パターン深さは通常数百nm（例えば、100乃至300nm程度）であり、DENCE（密）にはパターンが数十nm（例えば30乃至80nm）程度のパターンが100nm程度の間隔で密集した場所である。ISO（粗）はパターンが数百nm（例えば200乃至1000nm程度）のパターンが点在している場所である。
- [0044] ここで、段差基板被覆膜（平坦化膜）の膜厚としては0.01 μ m乃至3.0 μ mが好ましい。
- [0045] また、工程（ii）において、加熱は、100 $^{\circ}$ C乃至500 $^{\circ}$ C、または200 $^{\circ}$ C乃至400 $^{\circ}$ Cの温度が好ましい。この範囲の温度で、酸が発生し、硬化反応がおこることで、溶剤耐性を生じるものである。
- [0046] このように形成された段差基板被覆膜（平坦化膜）は、オープンエリアとパターンエリアとのBias（塗布段差）はゼロであることが望ましいが、1nm乃至50nm、又は1nm乃至25nmの範囲となるように平坦化することができる。オープンエリアとDENCEエリアのBiasは15nm乃至20nm程度であり、オープンエリアとISOエリアのBiasは1nm乃至10nm程度である。
- [0047] 本発明により得られた段差基板被覆膜（平坦化膜）は、その上にレジスト膜を被覆し、リソグラフィーによりレジスト膜を露光と現像してレジストパターンを形成し、そのレジストパターンに従って基板加工を行うことができる。その場合、段差基板被覆膜（平坦化膜）はレジスト下層膜であり、段差基板被覆組成物はレジスト下層膜形成組成物でもある。
- [0048] レジスト下層膜上にレジストを塗布し、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中乃至照射後に加熱（PEB：Post Exposure Bake）を行うこともできる。そして、レジスト膜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。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] また本発明におけるリソグラフィー用レジスト下層膜の上部に塗布される電子線レジストとしては、例えば主鎖にSi-Si結合を含み末端に芳香族環を含んだ樹脂と電子線の照射により酸を発生する酸発生剤から成る組成物、又は水酸基がN-カルボキシアミンを含む有機基で置換されたポリ（p-ヒドロキシスチレン）と電子線の照射により酸を発生する酸発生剤から成る組成物等が挙げられる。後者の電子線レジスト組成物では、電子線照射によって酸発生剤から生じた酸がポリマー側鎖のN-カルボキシアミノキシ基と反応し、ポリマー側鎖が水酸基に分解しアルカリ可溶性を示しアルカリ現像液に溶解し、レジストパターンを形成するものである。この電子線の照射に

より酸を発生する酸発生剤は、1, 1-ビス [p-クロロフェニル] - 2, 2, 2-トリクロロエタン、1, 1-ビス [p-メトキシフェニル] - 2, 2, 2-トリクロロエタン、1, 1-ビス [p-クロロフェニル] - 2, 2-ジクロロエタン、2-クロロ-6-(トリクロロメチル)ピリジン等のハロゲン化有機化合物、トリフェニルスルフォニウム塩、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。

[0052] 上記フォトレジストの露光光は、近紫外線、遠紫外線、又は極端紫外線（例えば、EUV、波長13.5nm）等の化学線であり、例えば248nm（KrFレーザー光）、193nm（ArFレーザー光）、172nm等の波長の光が用いられる。光照射には、レジスト膜中の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、露光光量1乃至5000mJ/cm²、または10乃至5000mJ/cm²、または10乃至1000mJ/cm²による。

[0053] 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。

[0054] 本発明の段差基板被覆組成物を使用して形成したレジスト下層膜を有するレジスト膜の現像液としては、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

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。

[0055] また、現像液としては有機溶剤を用いることができる。例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノ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プロピルエーテルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ

プロピオン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート等を例として挙げることができる。さらに、これらの現像液に界面活性剤などを加えることもできる。現像の条件としては、温度5乃至50℃、時間10乃至600秒から適宜選択される。

[0056] 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、次いでこれを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、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。

[0057] 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、レジスト膜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、レジスト膜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、レジスト膜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。

[0058] 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

ト膜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。

[0059] 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膜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膜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。

[0060] 即ち、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、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。

[0061] 本発明の段差基板被覆組成物は、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。

[0062] 本発明の段差基板被覆組成物は、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。

[0063] さらに、本発明の段差基板被覆組成物は、プロセス条件によっては、光の反射を防止する機能と、更には基板とフォトレジストとの相互作用の防止或

いはフォトレジストに用いられる材料又はフォトレジストへの露光時に生成する物質の基板への悪作用を防ぐ機能とを有する膜としての使用が可能である。

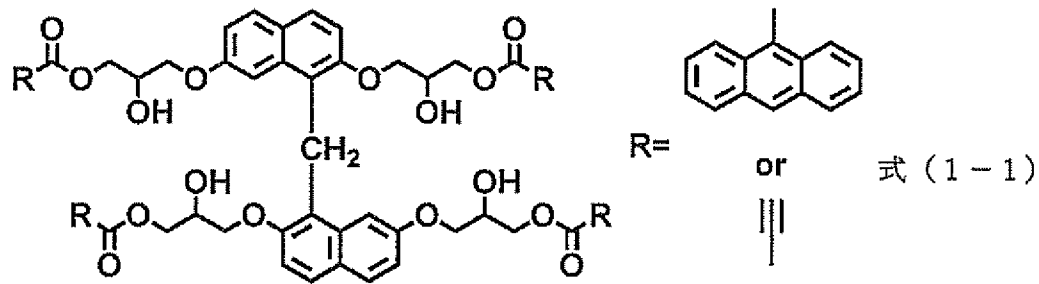
実施例

[0064] <合成例 1>

仕込み量の割合：HP 4700 / 9AC / PA = 100 / 50 / 50

100 mL ニ口フラスコに9-アントラセンカルボン酸（東京化成工業（株）製）（以後9ACと略称する）4.127 g、HP-4700（DIC（株）製）6.00 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド（北興化学工業（株）製）0.345 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル28.736 gを入れた。その後140℃まで加熱し、窒素雰囲気下で約24時間還流撹拌した。その後室温まで冷却し、プロピオール酸（東京化成工業（株）製）（以後PAと略称する）を1.951 g加え、窒素雰囲気下60℃で約36時間還流撹拌した。反応終了後、溶液に陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマチテクノス（株））12.315 g、陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕15JWET、オルガノ（株））12.315 gを加えて、室温で4時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、化合物式（1-1）溶液が得られた。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは1,570であった。

[化21]



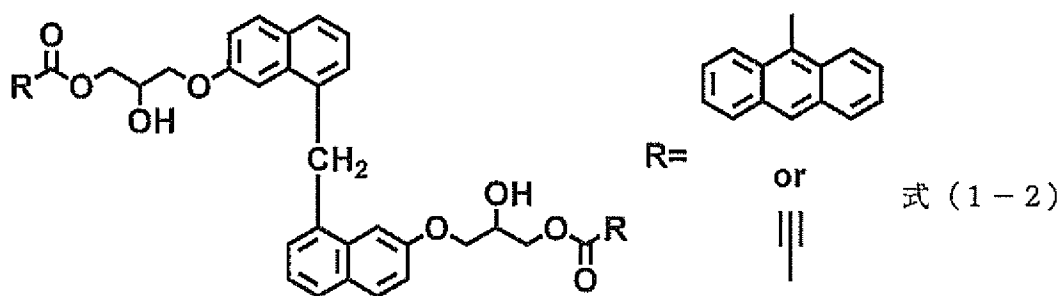
Rの少なくとも1つは HCC-基 である

[0065] <合成例 2>

仕込み量の割合：HP 4770 / 9AC / PA = 100 / 50 / 50

100 mL ニ口フラスコに 9-アントラセンカルボン酸（東京化成工業（株）製）4.356 g、HP-4770（DIC（株）製）8.00 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド（北興化学工業（株）製）0.364 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 34.485 g を入れた。その後 140℃ まで加熱し、窒素雰囲気下で約 24 時間還流撹拌した。その後室温まで冷却し、プロピオール酸（東京化成工業（株）製）を 2.059 g 加え、窒素雰囲気下 60℃ で約 36 時間還流撹拌した。反応終了後、溶液に陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマチテクノス（株））14.779 g、陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕15 JWET、オルガノ（株））14.779 g を加えて、室温で 4 時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、化合物式（1-2）溶液が得られた。GPC によりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 2,620 であった。

[化22]



Rの少なくとも1つは HCC-基 である

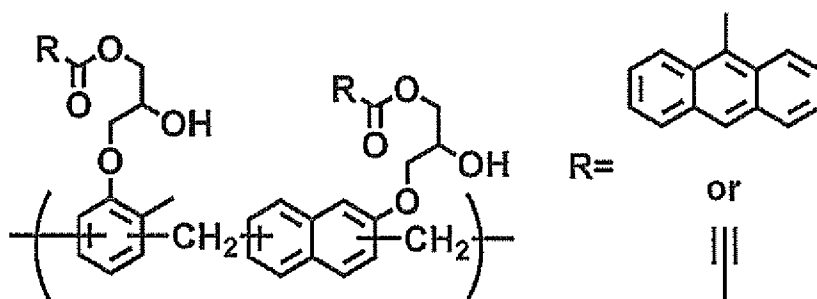
[0066] <合成例 3>

仕込み量の割合：NC 7300 / 9AC / PA = 100 / 50 / 50

100 mL ニ口フラスコに 9-アントラセンカルボン酸（東京化成工業（株）製）4.154 g、NC 7300（日本化薬（株）製）8.00 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド（北興化学工業（株）製）0.3

4.7 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 21.697 gを入れた。その後140℃まで加熱し、窒素雰囲気下で約24時間還流撹拌した。その後室温まで冷却し、プロピオール酸（東京化成工業（株）製）を1.964 g加え、窒素雰囲気下60℃で約36時間還流撹拌した。反応終了後、溶液に陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマチテクノス（株））14.465 g、陽イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕15 JWET、オルガノ（株））14.465 gを加えて、室温で4時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、化合物式（1-3）溶液が得られた。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは750であった。

[化23]



Rの少なくとも一つは HCC-基 である

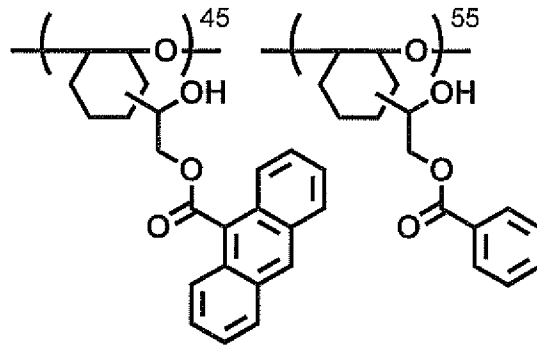
式（1-3）

[0067] <合成例4>

二口フラスコに商品名EHPE3150（ダイセル化学工業（株）製）40.0 gと9-アントラセンカルボン酸20.3 gと安息香酸13.7 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル302.0 gに溶解させた後、ベンジルトリエチルアンモニウム1.5 gを加え24時間還流し反応させた。得られた溶液に陰イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマチテクノス（株））11 g、陽イオン交換樹脂（製品名：アーバンライト〔登録商標〕15 JWET、オルガノ（株））11 gを加えて室温で4時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、化合物式（1-4）溶液が得られた。得られた化合物はGPCによりポリスチレン換算で測

定される重量平均分子量M_wは4,100であった。

[化24]



式(1-4)

[0068] <実施例1>

合成例1で得た樹脂溶液(固形分は24.42%)3.390gに5%のTAG2689(キングインダストリーズ社製、熱酸発生剤)を含むプロピレングリコールモノメチルエーテル0.497g、TMOM-BP(本州化学工業(株)製、架橋剤)0.166g、1%の界面活性剤(DIC(株)製、品名:メガファック[商品名]R-40、フッ素系界面活性剤)を含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート0.166g、プロピレングリコールモノメチルエーテル2.822g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート4.266gを混合した。その後、口径0.1μmのポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過し、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調整した。

[0069] <実施例2>

合成例2で得た樹脂溶液(固形分は20.27%)4.085gに5%のTAG2689(キングインダストリーズ社製、熱酸発生剤)を含むプロピレングリコールモノメチルエーテル0.497g、TMOM-BP(本州化学工業(株)製、架橋剤)0.166g、1%の界面活性剤(DIC(株)製、品名:メガファック[商品名]R-40、フッ素系界面活性剤)を含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート0.166g、プロピレングリコールモノメチルエーテル0.260g、プロピレングリコールモ

ノメチルエーテルアセテート 7.522 g を混合した。その後、口径 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過し、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0070] <実施例 3>

合成例 3 で得た樹脂溶液（固形分は 19.53%）4.239 g に 5% の TAG 2689（キングインダストリーズ社製、熱酸発生剤）を含むプロピレングリコールモノメチルエーテル 0.497 g、TMOM-BP（本州化学工業（株）製、架橋剤）0.1656 g、1% の界面活性剤（DIC（株）製、品名：メガファック [商品名] R-40、フッ素系界面活性剤）を含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.166 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 2.822 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 4.111 g を混合した。その後、口径 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過し、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0071] <比較例 1>

合成例 3 で得た樹脂溶液（固形分は 19.53%）5.212 g に品名：メガファック [商品名] R-40、フッ素系界面活性剤）を含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 0.204 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 3.290 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 3.294 g を混合した。その後、口径 0.1 μm のポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過し、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調整した。

[0072] <比較例 2>

合成例 4 で得た樹脂溶液（固形分は 23.24%）4.226 g に 5% の TAG 2689（キングインダストリーズ社製、熱酸発生剤）を含むプロピレングリコールモノメチルエーテル 0.393 g、TMOM-BP（本州化学工業（株）製、架橋剤）0.196 g、1% の界面活性剤（DIC（株）製、品名：メガファック [商品名] R-40、フッ素系界面活性剤）を含む

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート0.196g、プロピレングリコールモノメチルエーテル2.794g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート7.195gを混合した。その後、口径0.1 μ mのポリテトラフルオロエチレン製マイクロフィルターにて濾過し、レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0073] (溶剤耐性試験)

実施例3および比較例1で調整されたレジスト下層膜組成物を、それぞれスピナーを用いてシリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で240 $^{\circ}$ C、60秒間加熱し膜厚200nmのレジスト下層膜を形成した。溶剤剥離性は焼成後の塗布膜をプロピレングリコールモノメチルエーテル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の7対3の混合溶剤に1分間浸漬し、スピンドライ後に100 $^{\circ}$ Cで60秒間焼成し、膜厚を測定することで残膜率を算出した。(表1)

実施例3は架橋材との反応により硬化反応が起こることで溶剤耐性が得られ残膜率100%となるのに対して、比較例1では熱のみでは十分に硬化せず溶剤耐性が得られなかった。

[0074] [表1]

表1

	残膜率
実施例3	100%
比較例1	6%

[0075] (段差基板への平坦化性及び埋め込み性評価)

段差基板への平坦化性評価として、200nm膜厚のSiO₂基板で、トレンチ幅50nm、ピッチ100nmのデンスパターンエリア(DENSE)とパターンが形成されていないオープンエリア(OPEN)の被覆膜厚の比較を行った。実施例1-3および比較例2で調製されたレジスト下層膜組成物を、それぞれスピナーを用いて上記基板で塗布後、ホットプレート上で240 $^{\circ}$ C、60秒間加熱した。この基板の平坦化性を日立ハイテクノロ

ジーズ（株）製走査型電子顕微鏡（S-4800）を用いて観察し、段差基板のデンスエリア（パターン部）とオープンエリア（パターンなし部）との膜厚差（デンスエリアとオープンエリアとの塗布段差でありバイアスと呼ぶ）を測定することで平坦化性を評価した。ここで、平坦化性とは、パターンが存在する部分（デンスエリア（パターン部））と、パターンが存在しない部分（オープンエリア（パターンなし部））とで、その上部に存在する塗布された被覆物の膜厚差（Iso-denseバイアス）が小さいことを意味する。（表2）

[0076] また、実施例1-3はポリマー内に有する架橋基の架橋開始温度を高くすることが出来るため、十分なリフロー性が得られることで良好な平坦化性が得られる。一方で、比較例2は架橋剤の架橋開始温度が低く、十分なリフロー性が得られないため平坦化性が低い。

[0077] [表2]

表2

		DENSE 膜厚(nm)	OPEN 膜厚(nm)	DENSE/OPEN 塗布段差(nm)
実施例1	240°C/60s	145	181	36
実施例2	240°C/60s	163	185	22
実施例3	240°C/60s	168	187	19
比較例2	240°C/60s	157	210	53

産業上の利用可能性

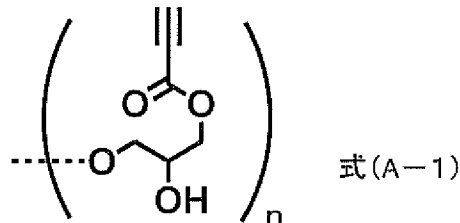
[0078] 本発明の段差基板被覆組成物はパターンへの充填性が高く、平坦化性を有する被膜を基板上に形成するための段差基板被覆組成物として利用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 主剤の化合物（A）と、架橋剤と、溶剤とを含む段差基板被覆組成物であって、

該化合物（A）が下記式（A-1）

[化1]



（式中、破線は芳香族環との結合を示し、芳香族環はポリマー骨格を構成する芳香族環であるか又はモノマーを構成する芳香族環であり、 n は1乃至4の整数を示す。）

で表される部分構造を含む化合物である段差基板被覆組成物。

[請求項2] 上記芳香族環がベンゼン環、ナフタレン環、又はアントラセン環である請求項1に記載の段差基板被覆組成物。

[請求項3] 上記芳香族環が含まれるポリマーはヒドロキシアリールノボラック構造を含むポリマーであって、そのヒドロキシル基が式（A-1）の部分構造で置換されたポリマーである請求項1又は請求項2に記載の段差基板被覆組成物。

[請求項4] 上記芳香族環が含まれるモノマーは芳香族環のヒドロキシル基が式（A-1）の部分構造で置換されたモノマーである請求項1又は請求項2に記載の段差基板被覆組成物。

[請求項5] 更に酸発生剤を含む請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の段差基板被覆組成物。

[請求項6] 更に界面活性剤を含む請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の段差基板被覆組成物。

[請求項7] 段差を有する基板に請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載の段差基板被覆組成物を塗布する工程（i）、及び工程（i）で塗布され

た組成物を加熱する工程 (i i) を含む被覆基板の製造方法。

[請求項8] 上記工程 (i i) において、100℃乃至500℃の温度で加熱する請求項7に記載の被覆基板の製造方法。

[請求項9] 上記段差を有する基板がオープンエリア（非パターンエリア）と、D E N C E（密）及びI S O（粗）からなるパターンエリアとを有し、パターンのアスペクト比が0.1乃至100である請求項7又は請求項8に記載の被覆基板の製造方法。

[請求項10] 上記段差を有する基板がオープンエリア（非パターンエリア）と、D E N C E（密）及びI S O（粗）からなるパターンエリアとを有し、オープンエリアとパターンエリアとのB i a s（塗布段差）が1nm乃至50nmである請求項7乃至請求項9のいずれか1項に記載の被覆基板の製造方法。

[請求項11] 段差を有する基板上に請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載の段差基板被覆組成物からなる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、次いでこれを光若しくは電子線の照射、又は光若しくは電子線の照射中乃至その後に加熱し、その後の現像によりレジストパターンを形成する工程、形成されたレジストパターンにより該下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法。

[請求項12] 前記下層膜を形成する工程が上記段差を有する基板に請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載の段差基板被覆組成物を塗布する工程 (i)、及び工程 (i) で塗布された組成物を加熱する工程 (i i) を含む請求項11に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項13] 上記工程 (i i) において、100℃乃至500℃の温度で加熱する請求項12に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項14] 上記段差を有する基板がオープンエリア（非パターンエリア）と、D E N C E（密）及びI S O（粗）からなるパターンエリアとを有し、パターンのアスペクト比が0.1乃至100である基板である請求項

- 1 1乃至請求項1 3のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項15] 上記段差を有する基板がオープンエリア（非パターンエリア）と、D E N C E（密）及びI S O（粗）からなるパターンエリアとを有し、上記段差基板被覆組成物から得られた下層膜が1 n m乃至5 0 n mのオープンエリアとパターンエリアとのB i a s（塗布段差）を有する請求項1 1乃至請求項1 4のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項16] 段差を有する基板に請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載の段差基板被覆組成物からなる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、次いでこれを光若しくは電子線の照射、又は光若しくは電子線の照射中乃至その後に加熱し、その後の現像によりレジストパターンを形成する工程、形成されたレジストパターンによりハードマスクをエッチングする工程、パターン化されたハードマスクにより該下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された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17] 前記下層膜を形成する工程が上記段差を有する基板に請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載の段差基板被覆組成物を塗布する工程（i）、及び工程（i）で塗布された組成物を加熱する工程（i i）を含む請求項1 6に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項18] 上記工程（i i）において、1 0 0℃乃至5 0 0℃の温度で加熱する請求項1 7に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項19] 上記段差を有する基板がオープンエリア（非パターンエリア）と、D E N C E（密）及びI S O（粗）からなるパターンエリアとを有し、パターンのアスペクト比が0. 1乃至1 0 0である基板である請求項1 7又は請求項1 8に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項20] 上記段差を有する基板がオープンエリア（非パターンエリア）と、D E N C E（密）及びI S O（粗）からなるパターンエリアとを有し、

上記段差基板被覆組成物から得られた下層膜が1 nm乃至50 nmのオープンエリアとパターンエリアとのBias（塗布段差）を有する請求項17乃至請求項19のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/032321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G03F 7/11</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/38</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/40</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/027</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/312</i> (2006.01)i FI: G03F7/11 503; G03F7/38 501; G03F7/40 521; H01L21/312 A; H01L21/30 578		
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; G03F7/38; G03F7/40; H01L21/027; H01L21/312		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
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	WO 2017/154921 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 14 September 2017 (2017-09-14) claims, paragraphs [0007], [0012], [0061], [0078]-[0164], example 19	1-20
A	JP 2011-171572 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 01 September 2011 (2011-09-01) examples	1-20
A	WO 2010/055852 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 20 May 2010 (2010-05-20) examples	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 09 November 2021		Date of mailing of the international search report 22 November 2021
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/032321

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2017/154921	A1	14 September 2017	US 2019/0079397 A1 claims, paragraphs [0014], [0059], [0142], [0170]-[0258], example 19	
				CN 108780279 A	
				KR 10-2018-0120692 A	
				TW 201805723 A	
JP	2011-171572	A	01 September 2011	US 2012/0142879 A1 examples	
				EP 2457932 A1	
				CN 102471407 A	
				KR 10-2012-0038507 A	
WO	2010/055852	A1	20 May 2010	TW 201019049 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>G03F 7/11(2006.01)i; G03F 7/38(2006.01)i; G03F 7/40(2006.01)i; H01L 21/027(2006.01)i; H01L 21/312(2006.01)i FI: G03F7/11 503; G03F7/38 501; G03F7/40 521; H01L21/312 A; H01L21/30 578</p>																										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>G03F7/11; G03F7/38; G03F7/40; H01L21/027; H01L21/312</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> <p>国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年																									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年																									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2017/154921 A1 (日産化学工業株式会社) 14.09.2017 (2017-09-14) 請求の範囲, [0007], [0012], [0061], [0078] - [0164], 実施例19</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011-171572 A (住友ベークライト株式会社) 01.09.2011 (2011-09-01) 実施例</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2010/055852 A1 (日産化学工業株式会社) 20.05.2010 (2010-05-20) 実施例</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			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	WO 2017/154921 A1 (日産化学工業株式会社) 14.09.2017 (2017-09-14) 請求の範囲, [0007], [0012], [0061], [0078] - [0164], 実施例19	1-20	A	JP 2011-171572 A (住友ベークライト株式会社) 01.09.2011 (2011-09-01) 実施例	1-20	A	WO 2010/055852 A1 (日産化学工業株式会社) 20.05.2010 (2010-05-20) 実施例	1-20	* 引用文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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	
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	WO 2017/154921 A1 (日産化学工業株式会社) 14.09.2017 (2017-09-14) 請求の範囲, [0007], [0012], [0061], [0078] - [0164], 実施例19	1-20																								
A	JP 2011-171572 A (住友ベークライト株式会社) 01.09.2011 (2011-09-01) 実施例	1-20																								
A	WO 2010/055852 A1 (日産化学工業株式会社) 20.05.2010 (2010-05-20) 実施例	1-20																								
* 引用文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																									
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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																									
"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	"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																									
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献																									
"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																										
国際調査を完了した日	09.11.2021	国際調査報告の発送日	22.11.2021																							
名称及びあて先	日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）	塚田 剛士 2H 8359 電話番号 03-3581-1101 内線 3231																							

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/032321

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日	
WO	2017/154921	A1	14.09.2017	US	2019/0079397	A1	Claims, [0014], [0059], [0142], [0170]-[0258], Exa mple19 CN 108780279 A KR 10-2018-0120692 A TW 201805723 A	
JP	2011-171572	A	01.09.2011	US	2012/0142879	A1		
								Examples EP 2457932 A1 CN 102471407 A KR 10-2012-0038507 A
WO	2010/055852	A1	20.05.2010	TW	201019049	A		