

(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8月28日(28.08.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/129582 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
G03F 7/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/054168
- (22) 国際出願日: 2014年2月21日(21.02.2014)
- (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 2013-034217 2013年2月25日(25.02.2013) 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635 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635 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635 日産化学工業株式会社 電

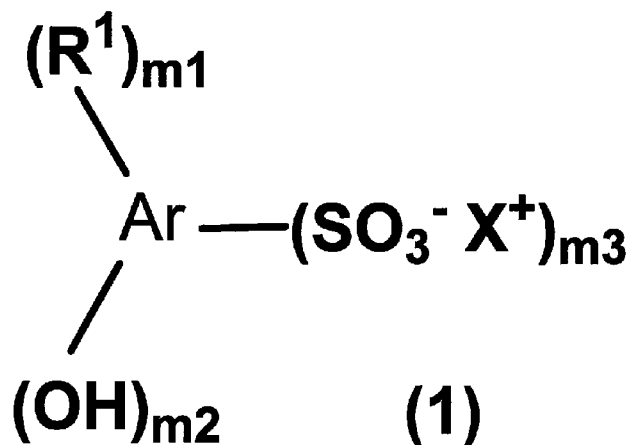
子材料研究所内 Toyama (JP). 坂本 力丸(SAKAMOTO, Rikimaru); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP).

- (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), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: RESIST UNDERLAYER FILM-FORMING COMPOSITION CONTAINING ARYL SULFONATE SALT HAVING HYDROXYL GROUP

(54) 発明の名称: 水酸基を有するアリールスルホン酸塩含有レジスト下層膜形成組成物



(57) Abstract: [Problem] To provide a resist underlayer film-forming composition which has high storage stability by being suppressed in aging and reduces the amount of a sublimate produced from a resist underlayer film during a firing process. [Solution] A resist underlayer film-forming composition which contains an aryl sulfonate salt compound having a hydroxyl group, said aryl sulfonate salt compound being represented by formula (1). (In the formula, Ar represents a benzene ring or an aromatic hydrocarbon ring to which a benzene ring is fused; m_1 represents an integer of from 0 to $(2 + 2n)$; each of m_2 and m_3 represents an integer of from 1 to $(3 + 2n)$; $(m_1 + m_2 + m_3)$ represents an integer of from 2 to $(4 + 2n)$; and X^+ represents NH_4^+ , a primary ammonium ion, a secondary ammonium ion, a tertiary ammonium ion, a quaternary ammonium ion, a sulfonium ion or an iodonium cation. In this connection, n represents the number of benzene rings or the number of benzene rings fused to the aromatic hydrocarbon ring, which is an integer of 1-6.)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/129582 A1



ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】 焼成工程においてレジスト下層膜中から発生する昇華物量を低減し、且つエイジングを抑制することで高い保存安定性を有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】 【請求項 1】 下記式 (1) : (式中、 A_r はベンゼン環又はベンゼン環が縮合した芳香族炭化水素環を示し、 m_1 は 0 乃至 $(2 + 2n)$ の整数であり、 m_2 及び m_3 はそれぞれ 1 乃至 $(3 + 2n)$ の整数であり、 $(m_1 + m_2 + m_3)$ は 2 乃至 $(4 + 2n)$ の整数を示す。ただし、 n はベンゼン環の数又は芳香族炭化水素環において縮合したベンゼン環の数を表し、1 乃至 6 の整数である。 X^+ は NH_4^+ 、第 1 級アンモニウムイオン、第 2 級アンモニウムイオン、第 3 級アンモニウムイオン、第 4 級アンモニウムイオン、スルホニウムイオン、又はヨードニウムカチオンを示す。) で表される水酸基を有するアリアルスルホン酸塩化合物を含むレジスト下層膜形成組成物。

明 細 書

発明の名称：

水酸基を有するアリールスルホン酸塩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用架橋触媒、及びそれを含む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エキシマレーザー（248nm）からArFエキシマレーザー（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（Bottom Anti-Reflective Coating、BARC）と呼ばれるレジスト下層膜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] このようなフォトリソレジストと被加工基板の間に形成されるレジスト下層膜は、上層に積層されるレジストとの混和（ミキシング）を抑制するために、一般的に被加工基板上にレジスト下層膜形成組成物を塗布した後、焼成工程を経ることでレジストとのミキシングを生じない熱硬化性架橋膜として形成される。通常、レジスト下層膜形成組成物にはこのような熱硬化膜を形成するために、主要成分となるポリマー樹脂に加え、架橋性化合物（架橋剤）や架橋反応を促進するための触媒（架橋触媒）が配合されている。特に、架橋触媒としてはスルホン酸化合物やカルボン酸化合物、スルホン酸エステル等の熱酸発生剤が主として用いられる。

[0004] ところで近年、半導体装置製造のリソグラフィプロセスにおいて、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形成する際、焼成時に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きている。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、このようなレジスト下層膜から発生する昇華物を、可能な限り抑制するような新たな下層膜形成組成物の提案が求められており、このような低昇華物性を示すレジスト下層膜の検討も行われている（例えば、特許文献1、特許文献2を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-175436

特許文献2：特開2010-237491

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] このような昇華物の発生は、レジスト下層膜形成組成物の架橋触媒として

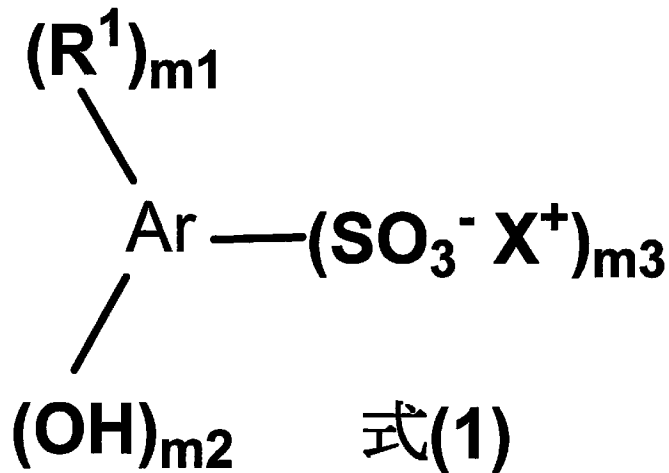
広く用いられている熱酸発生剤であるアリールスルホン酸塩類（例えば、ピリジニウム-*p*-トルエンスルホナート等）が、レジスト下層膜形成組成物中で中性、又は弱酸性を示し、架橋反応に必要な強酸の発生には熱分解を必要とする点にも起因する。すなわち、このようなアリールスルホン酸塩類はレジスト下層膜の成膜温度（焼成温度）において、架橋反応の触媒として作用する酸の発生効率が低い場合、架橋反応が十分に進行せず、低分子化合物の昇華を招きやすい。一方、同様に架橋触媒として広く用いられるアリールスルホン酸類（例えば、*p*-トルエンスルホン酸等）は、レジスト下層膜形成組成物中で強酸性を示すため、架橋触媒として有効に作用することができる。しかしながら、このようなアリールスルホン酸類は強酸であるため、レジスト下層膜形成組成物中のポリマー樹脂や架橋剤等と相互作用を生じやすく、レジスト下層膜精製組成物の品質劣化（エイジング）の発生を招く懸念がある。

[0007] 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、従来のレジスト下層膜の成膜時に発生する昇華物を効果的に抑制し、且つレジスト下層膜形成組成物のエイジングを低減することが可能なレジスト下層膜形成組成物用架橋触媒、及びそれを含む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

[0008] 本発明は第1観点として、下記式（1）：

[化1]



(式中、Arはベンゼン環又はベンゼン環が縮合した芳香族炭化水素環を示し、R¹はそれぞれ芳香環上の水素原子の置換基であって、ニトロ基、アミノ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、炭素数1乃至10のアルコキシ基、炭素数1乃至10のアルキル基、炭素数2乃至10のアルケニル基、炭素数6乃至40のアリール基、エーテル結合を含む有機基、ケトン結合を含む有機基、エステル結合を含む有機基、又はそれらを組み合わせた基を表す。m₁は0乃至(2+2n)の整数であり、m₂及びm₃はそれぞれ1乃至(3+2n)の整数であり、(m₁+m₂+m₃)は2乃至(4+2n)の整数を示す。ただし、nはベンゼン環の数又は芳香族炭化水素環において縮合したベンゼン環の数を表し、1乃至6の整数である。X⁺はNH₄⁺、第1級アンモニウムイオン、第2級アンモニウムイオン、第3級アンモニウムイオン、第4級アンモニウムイオン、スルホニウムイオン、又はヨードニウムカチオンを示す。)で表される水酸基を有するアリールスルホン酸塩化合物を含むレジスト下層膜形成組成物、

第2観点として、Arがベンゼン環である第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、X⁺がアンモニウムイオンである第1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、R¹がメチル基、又はカルボキシル基を表す第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、 m_1 が0であり、 m_2 及び m_3 がそれぞれ1である第1 観点乃至第4 観点のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物、
第6 観点として、更に架橋剤を含む第1 観点乃至第5 観点のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物、
第7 観点として、第1 観点乃至第6 観点のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物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8 観点として、第1 観点乃至第6 観点のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物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9 観点として、半導体基板上に第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10 観点として、半導体基板に第1 観点乃至第6 観点のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物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前記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11 観点として、ハードマスクが無機物の塗布又は無機物の蒸着により形成されたものである第10 観点に記載の製造方法である。

発明の効果

[0009] 本発明のレジスト下層膜形成組成物用架橋触媒は、アリールスルホン酸塩の芳香族環の水素原子の一部を水酸基で置換した点を特徴とするものであり、それを含むレジスト下層膜形成組成物は、斯かる架橋触媒、ポリマー樹脂及び溶剤を含有し、さらには架橋剤を含有しても良い。本発明の架橋触媒は水酸基を有することにより、発生するアリールスルホン酸の酸性度を高め、焼成工程における架橋反応が促進されるだけでなく、水酸基が架橋部位として作用することから、成膜時におけるレジスト下層膜中の低分子成分に由来する昇華物を効果的に抑制することができる。このため、レジスト下層膜形成組成物を被加工基板に塗布し、焼成してレジスト下層膜を形成する際に発生する昇華物を抑制でき、さらには形成されたレジスト下層膜へ昇華物が再付着することによって生じる欠陥等の発生を低減することができる。

[0010] さらに、本発明のレジスト下層膜形成組成物用架橋触媒は、アンモニウム、スルホニウム、又はヨードニウム塩を形成するものであり、焼成工程でのみ熱分解によるスルホン酸を発生する熱酸発生剤であるため、レジスト下層膜形成組成物中で中性、又は弱酸性を示し、ポリマー樹脂及び架橋剤と相互作用を生じにくく、エイジングによる品質の劣化を抑制することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明は式（１）で表される水酸基を有するアリールスルホン酸塩化合物を含むレジスト下層膜形成組成物である。

式（１）で表される水酸基を有するアリールスルホン酸塩化合物は架橋触媒として用いることができる。

本発明において上記レジスト下層膜形成組成物はポリマーと上記式（１）で表される水酸基を有するアリールスルホン酸塩化合物と溶剤とを含む。そして、架橋剤を含むことができ、必要に応じて酸発生剤、界面活性剤等の添加剤を含むことができる。この組成物の固形分は０．１乃至７０質量％、または０．１乃至６０質量％である。固形分はレジスト下層膜形成組成物から溶剤を除いた全成分の含有割合である。固形分中にポリマーを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。

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。

[0012] 式(1)で表される水酸基を有するアリールスルホン酸塩化合物では、 A_r はベンゼン環又はベンゼン環が縮合した芳香族炭化水素環を示し、 R^1 はそれぞれ芳香環上の水素原子の置換基であって、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、炭素数1乃至10のアルコキシ基、炭素数1乃至10のアルキル基、炭素数2乃至10のアルケニル基、炭素数6乃至40のアリール基、エーテル結合を含む有機基、ケトン結合を含む有機基、エステル結合を含む有機基、又はそれらを組み合わせた基を表す。 m_1 は0乃至 $(2+2n)$ の整数であり、 m_2 及び m_3 はそれぞれ1乃至 $(3+2n)$ の整数であり、 $(m_1+m_2+m_3)$ は2乃至 $(4+2n)$ の整数を示す。ただし、 n はベンゼン環の数又は芳香族炭化水素環において縮合したベンゼン環の数を表し、1乃至6の整数である。 X^+ は NH_4^+ 、第1級アンモニウムイオン、第2級アンモニウムイオン、第3級アンモニウムイオン、第4級アンモニウムイオン、スルホニウムイオン、又はヨードニウムカチオンを示す。

[0013] 上記炭素数1乃至10のアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 i -ブトキシ基、 s -ブトキシ基、 t -ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基、1-メチル- n -ブトキシ基、2-メチル- n -ブトキシ基、3-メチル- n -ブトキシ基、1, 1-ジメチル- n -プロポキシ基、1, 2-ジメチル- n -プロポキシ基、2, 2-ジメチル- n -プロポキシ基、1-エチル- n -プロポキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、1-メチル- n -ペンチルオキシ基、2-メチル- n -ペンチルオキシ基、3-メチル- n -ペンチルオキシ基、4-メチル- n -ペンチルオキシ基、1, 1-ジメチル- n -ブトキシ基、1, 2-ジメチル- n -ブトキシ基、1, 3-ジメチル- n -ブトキシ基、2, 2-ジメチル- n -ブトキシ基、2, 3-ジメチル- n -ブトキシ基、3, 3-ジメチル- n -ブトキシ基、1-エチル- n -ブトキシ基、2-エチル- n -

ーブトキシ基、1, 1, 2-トリメチル-*n*-プロポキシ基、1, 2, 2-トリメチル-*n*-プロポキシ基、1-エチル-1-メチル-*n*-プロポキシ基、及び1-エチル-2-メチル-*n*-プロポキシ基等が挙げられる。

[0014] 上記炭素数1乃至10のアルキル基としては、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。

[0015] 上記炭素数2乃至10のアルケニル基としてはエテニル基、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。

[0016] 上記炭素数6乃至40のアリール基としては、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-クロロフェニル基、m-クロロフェニル基、p-クロロフェニル基、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-フェナントリル基等が挙げられる。

エーテル結合を含む有機基は $R^{11}-O-R^{11}$ (R^{11} は各々独立にメチル基、エチル基等の炭素数1乃至6のアルキル基、アルキレン基や、フェニル基、フェニレン基を示す。)で示すことができ、例えば、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基を含むエーテル結合を含む有機基が挙げられる。

ケトン結合を含む有機基は $R^{21}-C(=O)-R^{21}$ (R^{21} は各々独立にメチル基、エチル基等の炭素数1乃至6のアルキル基、アルキレン基や、フェニル基、フェニレン基を示す。)で示すことができ、例えばアセトキシ基やベンゾイル基を含むケトン結合を含む有機基が挙げられる。

エステル結合を含む有機基は $R^{31}-C(=O)O-R^{31}$ (R^{31} は各々独立にメチル基、エチル基等の炭素数1乃至6のアルキル基、アルキレン基や、フェニル基、フェニレン基を示す。)で示すことができ、例えばメチルエステルやエチルエステル、フェニルエステルなどのエステル結合を含む有機基が挙げられる。

[0017] 上記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。

[0018] 式(1)で示される架橋触媒のアニオン部位となるスルホン酸化合物としては、例えば

p-フェノールスルホン酸、*o*-クレゾール-4-スルホン酸、*p*-クレゾール-2-スルホン酸、2-クロロ-*p*-フェノールスルホン酸、2-シアノ-*p*-フェノールスルホン酸、5-スルホサリチル酸、1,2-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸、1,2-ジヒドロキシベンゼン-4,5-ジスルホン酸、2-メトキシ-*p*-フェノールスルホン酸、2-メトキシカルボニル-*p*-フェノールスルホン酸、1-メトキシベンゼン-4

－スルホン酸、1－ナフトール－4－スルホン酸、1－ナフトール－5－スルホン酸、2－ナフトール－6－スルホン酸、2－ナフトール－7－スルホン酸、2,3－ジヒドロキシナフタレン－6－スルホン酸、2－ヒドロキシナフタレン－3,6－ジスルホン酸、2,7－ジヒドロキシナフタレン－3,6－ジスルホン酸、2－ヒドロキシアントラセン－7－スルホン酸等が挙げられ、好ましくは、p－フェノールスルホン酸、o－クレゾール－4－スルホン酸、5－スルホサリチル酸である。

[0019] また、式(1)で示される架橋触媒のカチオン部位 X^+ は NH_4^+ 、第1級アンモニウムイオン、第2級アンモニウムイオン、第3級アンモニウムイオン、第4級アンモニウムイオン、スルホニウムイオン、又はヨードニウムカチオンである。第1級アンモニウムイオン、第2級アンモニウムイオン、第3級アンモニウムイオン、及び第4級アンモニウムイオンが好ましく、特に第2級アンモニウムイオンと第3級アンモニウムイオンが好ましい。

[0020] 第1級アンモニウムイオンとしては、メチルアミン、エチルアミン、n－プロピルアミン、n－ブチルアミン、アニリン、ジメチルアニリン等から誘導される第1級アンモニウムイオンが挙げられる。

[0021] 第2級アンモニウムイオンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、n－ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、n－ジブチルアミン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、3,5－ジメチルモルホリン、2,6－ジメチルピペリジン、メチルアミノエタノール等から誘導される第2級アンモニウムイオンが挙げられる。

[0022] 第3級アンモニウムイオンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、n－トリプロピルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、n－トリブチルアミン、1－メチルピロリジン、1－メチルピペリジン、1－エチルピペリジン、4－メチルモルホリン、4－エチルモルホリン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、メチルジエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、ピリジン、4－メチルピリジン、2,6－ジメチルピリジン、2,4,6－トリメチルピリジン、キノリン等から誘導される第3級

アンモニウムイオンが挙げられる。

[0023] 第4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラ-*n*-プロピルアンモニウム、テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、ベンジルテトラメチルアンモニウム、ベンジルテトラエチルアンモニウム等の第4級アンモニウムイオンが挙げられる。

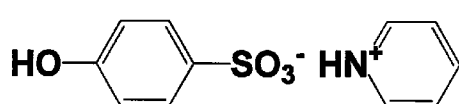
[0024] スルホニウムイオンとしては、トリメチルスルホニウム、トリエチルスルホニウム、フェニルジメチルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウム、トリフェニルスルホニウム等のスルホニウムイオンが挙げられる。

[0025] ヨードニウムカチオンとしては、ジフェニルヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム等のヨードニウムカチオンが挙げられる。

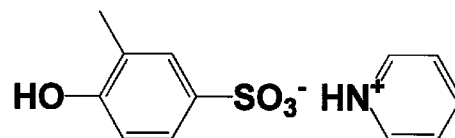
[0026] 好ましくは、ピリジン、4-メチルピリジン、*n*-トリプロピルアミン、モルホリン、4-メチルモルホリンから誘導されるカチオンが挙げられる。

[0027] 式(1)で示される架橋触媒としては例えば下記式(2-1)乃至(2-27)に例示される。

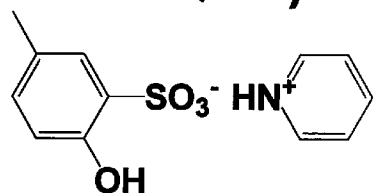
[化2]



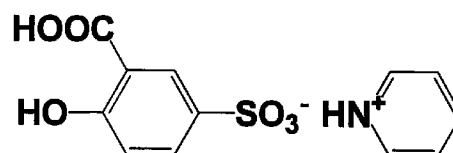
式(2-1)



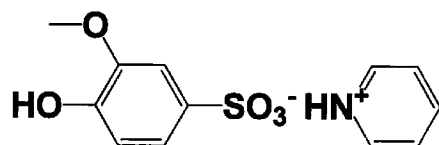
式(2-2)



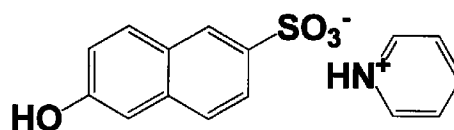
式(2-3)



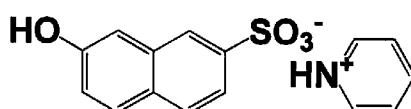
式(2-4)



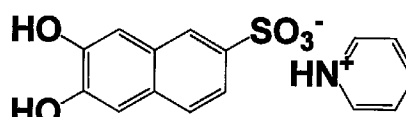
式(2-5)



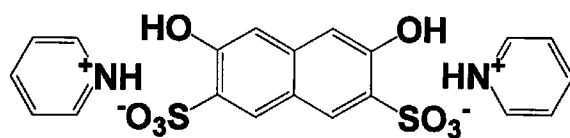
式(2-6)



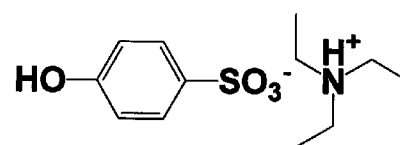
式(2-7)



式(2-8)



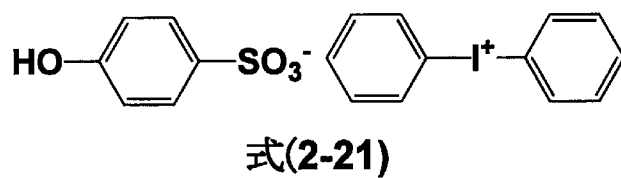
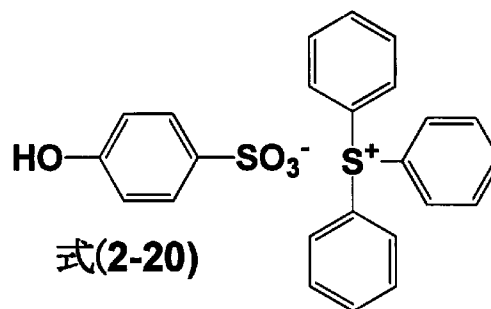
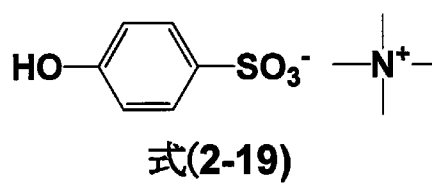
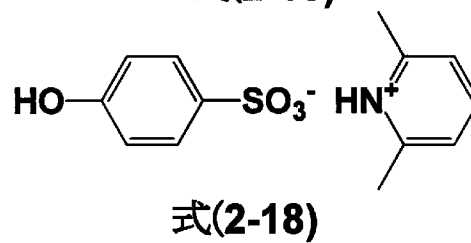
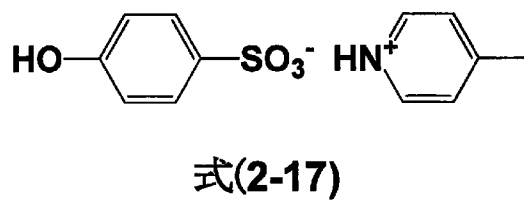
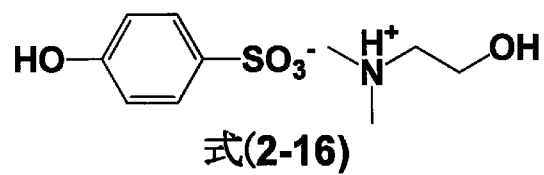
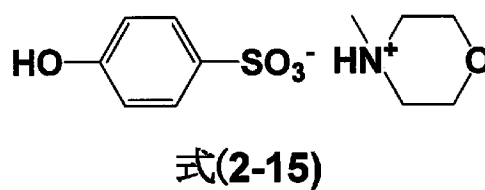
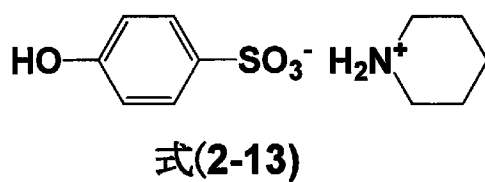
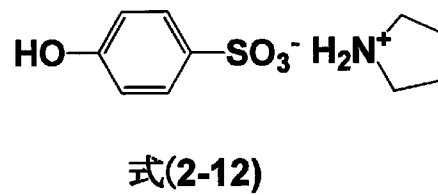
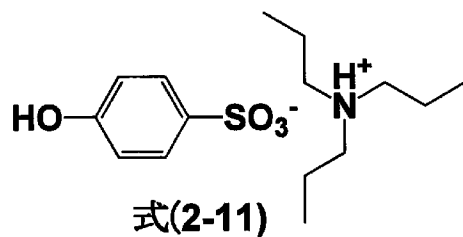
式(2-9)



式(2-10)

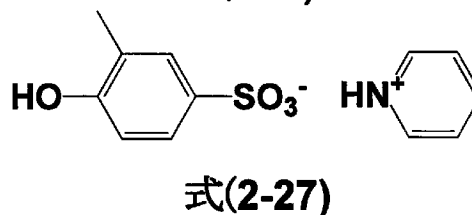
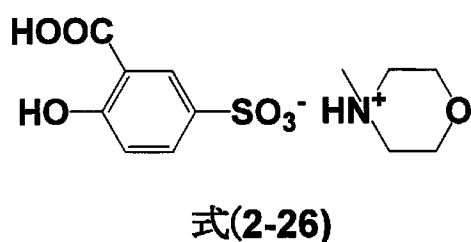
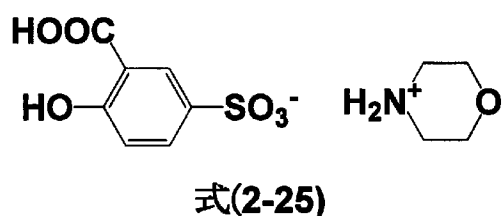
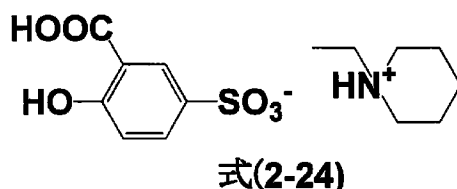
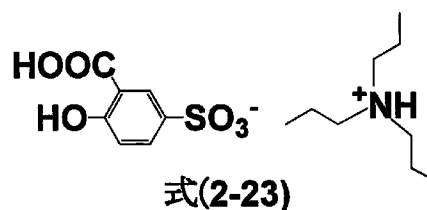
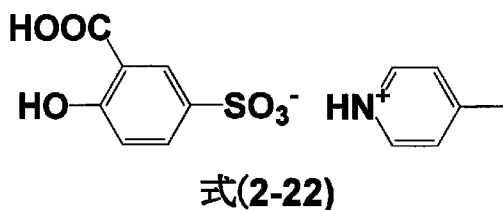
[0028]

[化3]



[0029]

[化4]



[0030] 本発明では上記架橋反応を促進するための触媒として、式(1)の架橋触媒の他に 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、又はビス(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、フェニルービス(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を組み合わせて配合する事がで

きる。架橋触媒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。

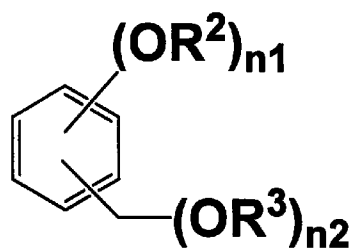
[0031] 本発明のレジスト下層膜形成組成物に含まれるポリマー樹脂とは、例えばノボラック樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂等のいずれか、又はそれらの組み合わせからなるポリマー樹脂が挙げられる。

[0032] 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。

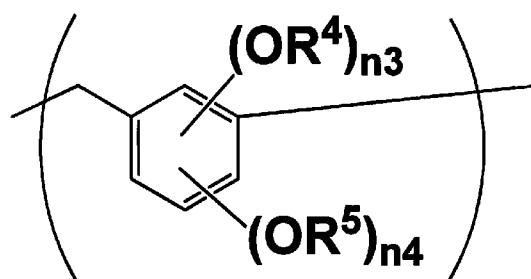
[0033] また、上記架橋剤としては耐熱性の高い架橋剤を用いることができる。耐熱性の高い架橋剤としては分子内に芳香族環（例えば、ベンゼン環、ナフタレン環）を有する架橋形成置換基を含有する化合物を好ましく用いることができる。

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5]



式(3)

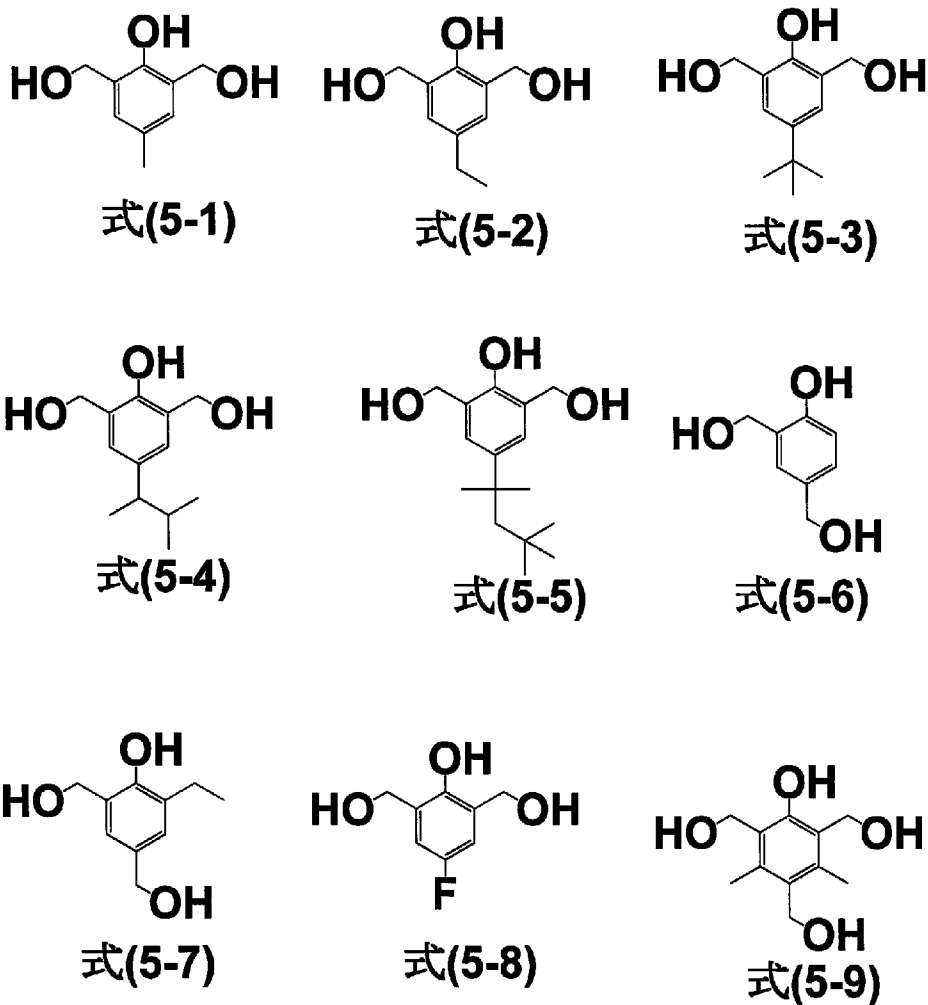


式(4)

上記式（３）、式（４）中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及び R^5 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、 n_1 は１乃至５の整数、 n_2 は１乃至５の整数、 $(n_1 + n_2)$ は２乃至６の整数を示し、 n_3 は１乃至３の整数、 n_4 は１乃至３の整数、 $(n_3 + n_4)$ は２乃至４の整数を示す。

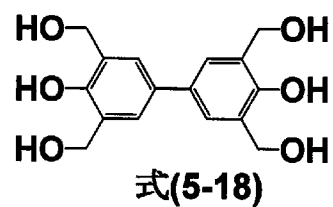
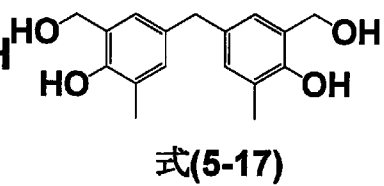
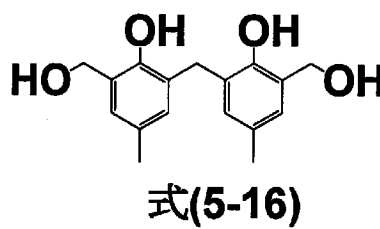
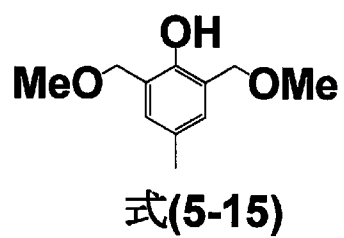
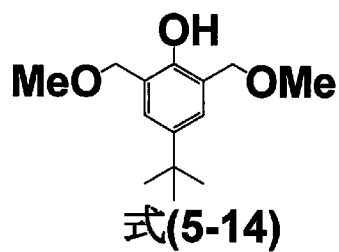
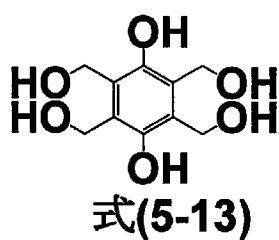
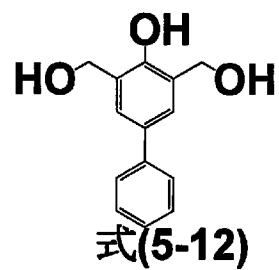
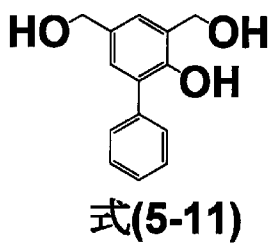
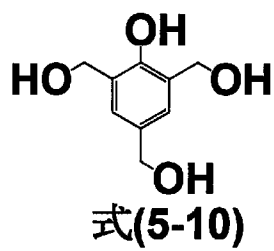
[0034] 式（３）及び式（４）の化合物、ポリマー、オリゴマーは以下に例示される。

[化6]



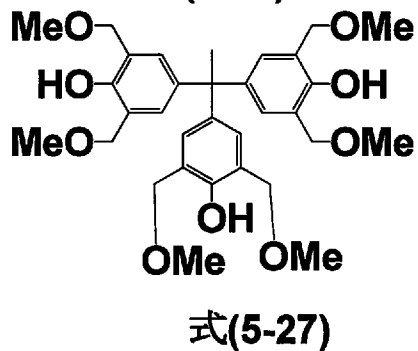
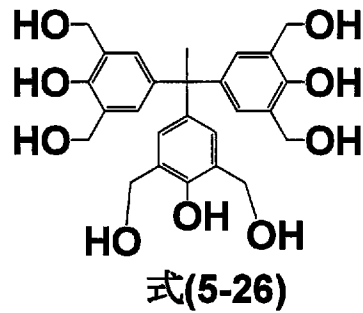
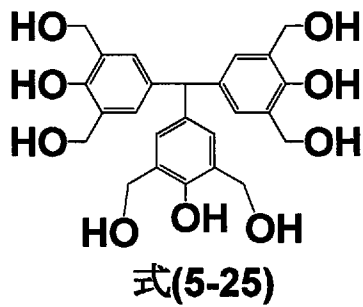
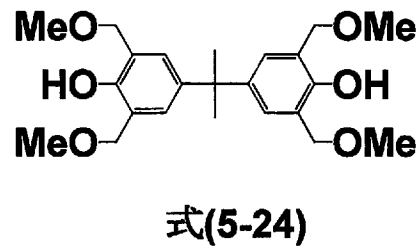
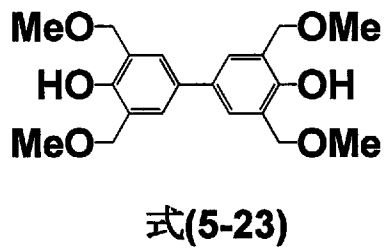
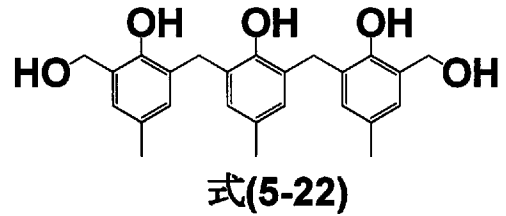
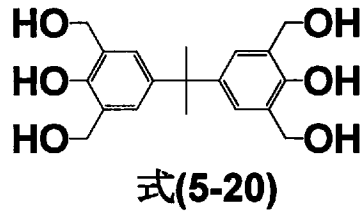
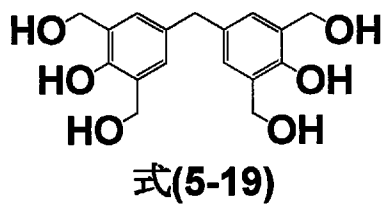
[0035]

[化7]



[0036]

[化8]



[0037] 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（５－２４）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。

[0038] 架橋剤の添加量は、使用する塗布溶剤、使用する下地基板、要求される溶液粘度、要求される膜形状などにより変動するが、全固形分に対して0.001乃至80質量%、好ましくは0.01乃至50質量%、さらに好ましくは0.05乃至40質量%である。これら架橋剤は自己縮合による架橋反応を起こすこともあるが、本発明の上記のポリマー中に架橋性置換基が存在する場合は、それらの架橋性置換基と架橋反応を起こすことができる。

[0039] 本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜材料には、上記以外に必要なに応じて更なる吸光剤、レオロジー調整剤、接着補助剤、界面活性剤などを添加することができる。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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エノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフエ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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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нда

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。

[0047] また本発明におけるリソグラフィー用レジスト下層膜の上部に塗布される電子線レジストとしては、例えば主鎖にSi-Si結合を含み末端に芳香族環を含んだ樹脂と電子線の照射により酸を発生する酸発生剤から成る組成物、又は水酸基がN-カルボキシアミンを含む有機基で置換されたポリ（p-ヒドロキシスチレン）と電子線の照射により酸を発生する酸発生剤から成る組成物等が挙げられる。後者の電子線レジスト組成物では、電子線照射によって酸発生剤から生じた酸がポリマー側鎖のN-カルボキシアミノキシ基と反応し、ポリマー側鎖が水酸基に分解しアルカリ可溶性を示しアルカリ現像液に溶解し、レジストパターンを形成するものである。この電子線の照射により酸を発生する酸発生剤は1, 1-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2, 2-トリクロロエタン、1, 1-ビス[p-メトキシフェニル]-2, 2, 2-トリクロロエタン、1, 1-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2-ジクロロエタン、2-クロロ-6-(トリクロロメチル)ピリジン等のハロゲン化有機化合物、トリフェニルスルホニウム塩、ジフェニルヨードニウム塩等のオニウム塩、ニトロベンジルトシレート、ジニトロベンジルトシレート等のスルホン酸エステルが挙げられる。

[0048] 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。

[0049] また、本発明では現像液として有機溶剤を用いることができる。露光後に現像液（溶剤）によって現像が行なわれる。これにより、例えばポジ型フォトレジストが使用された場合は、露光されない部分のフォトレジストが除去され、フォトレジストのパターンが形成される。

[0050] 現像液としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエ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。

[0051] 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3.0μmが好ましい。また塗布後ベークする条件としては80乃至350℃で0.5乃至120分間である。その後レジスト下層膜上に直接、または必要に応じて1層乃至数層の塗膜材料を塗布型下層膜上に成膜した後、レジストを塗布し、所定のマスクを通して光又は電子線の照射を行い、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

必要に応じて光又は電子線の照射後加熱（PEB：Post Exposure Bake）を行うこともできる。そして、レジストが前記工程により現像除去された部分のレジスト下層膜をドライエッチングにより除去し、所望のパターンを基板上に形成することができる。

[0052] 上記フォトリソレジストでの露光光は、近紫外線、遠紫外線、又は極端紫外線（例えば、EUV、波長13.5nm）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）、157nm（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2000mJ/cm²、または10乃至1500mJ/cm²、または50乃至1000mJ/cm²による。

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。

[0053] 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、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。

実施例

[0054] <合成例1>

p-フェノールスルホン酸（東京化成工業（株）製）2.26gにプロピレングリコールモノメチルエーテル9.04gを加えて溶解させた後、氷冷下、ピリジン1.03gを加えた。これを2-ブタノン50.00g中に加え、室温にて静置した。析出した結晶をろ過し、減圧乾燥することで、式（2-1）で表される架橋触媒を白色結晶として得た（2.12g）。尚、¹H-NMRの積分比から算出したp-フェノールスルホン酸とピリジンの組成比率は1：0.95であった。

<合成例 2>

p-フェノールスルホン酸（東京化成工業（株）製）2.07 g にプロピレングリコールモノメチルエーテル 8.28 g を加えて溶解させた後、氷冷下、4-メチルピリジン 1.10 g を加えた。これを酢酸エチル 50.00 g 中に加え、室温にて静置した。析出物をろ過し、減圧乾燥することで、式（2-17）で表される架橋触媒を淡橙色結晶として得た（2.32 g）。尚、 $^1\text{H-NMR}$ の積分比から算出したp-フェノールスルホン酸と4-メチルピリジンの組成比率は1 : 0.98であった。

<合成例 3>

5-スルホサリチル酸（東京化成工業（株）製）2.04 g にプロピレングリコールモノメチルエーテル 8.16 g を加えて溶解させた後、氷冷下、4-メチルピリジン 0.87 g を加えた。これを2-ブタノン 50.00 g 中に加え、室温にて静置した。析出物をろ過し、減圧乾燥することで、式（2-22）で表される架橋触媒を白色結晶として得た（2.13 g）。尚、 $^1\text{H-NMR}$ の積分比から算出した5-スルホサリチル酸と4-メチルピリジンの組成比率は1 : 0.99であった。

<合成例 4>

5-スルホサリチル酸（東京化成工業（株）製）2.03 g に2-ブタノン 20.00 g を加えて溶解させた後、氷冷下、n-トリプロピルアミン 1.33 g を加え、室温にて静置した。析出物をろ過し、減圧乾燥することで、式（2-23）で表される架橋触媒を白色粉末として得た（2.00 g）。尚、 $^1\text{H-NMR}$ の積分比から算出した5-スルホサリチル酸とn-トリプロピルアミンの組成比率は1 : 0.99であった。

[0055] <合成例 5>

5-スルホサリチル酸（東京化成工業（株）製）2.06 g に2-ブタノン 20.00 g を加えて溶解させた後、氷冷下、1-エチルピペリジン 1.07 g を加え、室温にて静置した。析出物をろ過し、減圧乾燥することで、式（2-24）で表される架橋触媒を白色粉末として得た（1.99 g）。

尚、 $^1\text{H-NMR}$ の積分比から算出した5-スルホサリチル酸と1-エチルピペリジンの組成比率は1 : 0.99であった。

<合成例6>

5-スルホサリチル酸（東京化成工業（株）製）2.01 gに2-ブタノン20.00 gを加えて溶解させた後、氷冷下、モルホリン0.80 gを加え、室温にて静置した。析出物をろ過し、減圧乾燥することで、式（2-25）で表される架橋触媒を淡黄色粉末として得た（2.25 g）。尚、 $^1\text{H-NMR}$ の積分比から算出した5-スルホサリチル酸とモルホリンの組成比率は1 : 1.22であった。

<合成例7>

5-スルホサリチル酸（東京化成工業（株）製）2.03 gに2-ブタノン20.00 gを加えて溶解させた後、氷冷下、4-メチルモルホリン0.94 gと少量のメタノールを加え、室温にて静置した。析出物をろ過し、減圧乾燥することで、式（2-26）で表される架橋触媒を淡黄色粉末として得た（1.72 g）。尚、 $^1\text{H-NMR}$ の積分比から算出した5-スルホサリチル酸と4-メチルモルホリンの組成比率は1 : 1.00であった。

<合成例8>

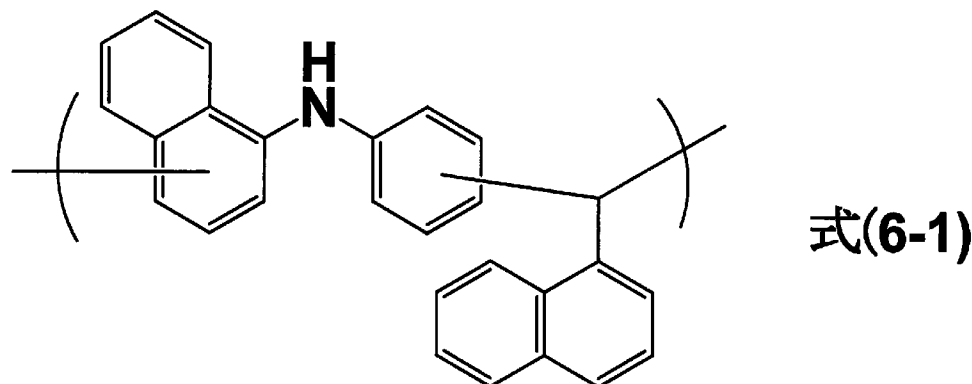
o-クレゾール-4-スルホン酸溶液（関東化学（株）製）20.00 gに氷冷下、ピリジン8.83 gを加えた。これを2-ブタノン130.00 g中に加え、室温にて静置した。析出物をろ過し、減圧乾燥することで、式（2-27）で表される架橋触媒を白色結晶として得た（16.24 g）。尚、 $^1\text{H-NMR}$ の積分比から算出したo-クレゾール-4-スルホン酸とピリジンの組成比率は1 : 1.05であった。

[0056] <実施例1>

下記式（6-1）で示されるレジスト下層膜形成組成物用のノボラック樹脂1.02 g、架橋剤として3, 3', 5, 5'-テトラメトキシメチル-4, 4'-ビスフェノール（商品名：TMOM-BP、本州化学工業（株）製）0.20 g、合成例1で得た架橋触媒0.03 gをプロピレングリコール

モノメチルエーテル 4.75 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 14.25 g、シクロヘキサノン 4.75 g に溶解させ、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[化9]



[0057] <実施例 2>

前記式 (6-1) で示されるレジスト下層膜形成組成物用のノボラック樹脂 1.02 g、架橋剤として 3, 3', 5, 5'-テトラメトキシメチルー 4, 4'-ビスフェノール (商品名: TMOM-BP、本州化学工業 (株) 製) 0.20 g、合成例 2 で得た架橋触媒 0.03 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 4.75 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 14.25 g、シクロヘキサノン 4.75 g に溶解させ、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

<実施例 3>

前記式 (6-1) で示されるレジスト下層膜形成組成物用のノボラック樹脂 1.02 g、架橋剤として 3, 3', 5, 5'-テトラメトキシメチルー 4, 4'-ビスフェノール (商品名: TMOM-BP、本州化学工業 (株) 製) 0.20 g、合成例 3 で得た架橋触媒 0.03 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 4.75 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 14.25 g、シクロヘキサノン 4.75 g に溶解させ、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

<実施例 4>

前記式（６－１）で示されるレジスト下層膜形成組成物用のノボラック樹脂 １．０２ｇ、架橋剤として３，３′，５，５′－テトラメトキシメチル－４，４′－ビスフェノール（商品名：TMOM-BP、本州化学工業（株）製）０．２０ｇ、合成例４で得た架橋触媒０．０３ｇをプロピレングリコールモノメチルエーテル４．７５ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート１４．２５ｇ、シクロヘキサノン４．７５ｇに溶解させ、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

<実施例５>

前記式（６－１）で示されるレジスト下層膜形成組成物用のノボラック樹脂 １．０２ｇ、架橋剤として３，３′，５，５′－テトラメトキシメチル－４，４′－ビスフェノール（商品名：TMOM-BP、本州化学工業（株）製）０．２０ｇ、合成例５で得た架橋触媒０．０３ｇをプロピレングリコールモノメチルエーテル４．７５ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート１４．２５ｇ、シクロヘキサノン４．７５ｇに溶解させ、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0058] <実施例６>

前記式（６－１）で示されるレジスト下層膜形成組成物用のノボラック樹脂 １．０２ｇ、架橋剤として３，３′，５，５′－テトラメトキシメチル－４，４′－ビスフェノール（商品名：TMOM-BP、本州化学工業（株）製）０．２０ｇ、合成例６で得た架橋触媒０．０３ｇをプロピレングリコールモノメチルエーテル４．７５ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート１４．２５ｇ、シクロヘキサノン４．７５ｇに溶解させ、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

<実施例７>

前記式（６－１）で示されるレジスト下層膜形成組成物用のノボラック樹脂 １．０２ｇ、架橋剤として３，３′，５，５′－テトラメトキシメチル－４，４′－ビスフェノール（商品名：TMOM-BP、本州化学工業（株）製）０．２０ｇ、合成例７で得た架橋触媒０．０３ｇをプロピレングリコール

モノメチルエーテル 4.75 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 14.25 g、シクロヘキサノン 4.75 g に溶解させ、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

<実施例 8>

前記式 (6-1) で示されるレジスト下層膜形成組成物用のノボラック樹脂 1.02 g、架橋剤として 3, 3', 5, 5' -テトラメトキシメチル-4, 4' -ビスフェノール (商品名: TMOM-BP、本州化学工業 (株) 製) 0.20 g、合成例 8 で得た架橋触媒 0.03 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 4.75 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 14.25 g、シクロヘキサノン 4.75 g に溶解させ、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

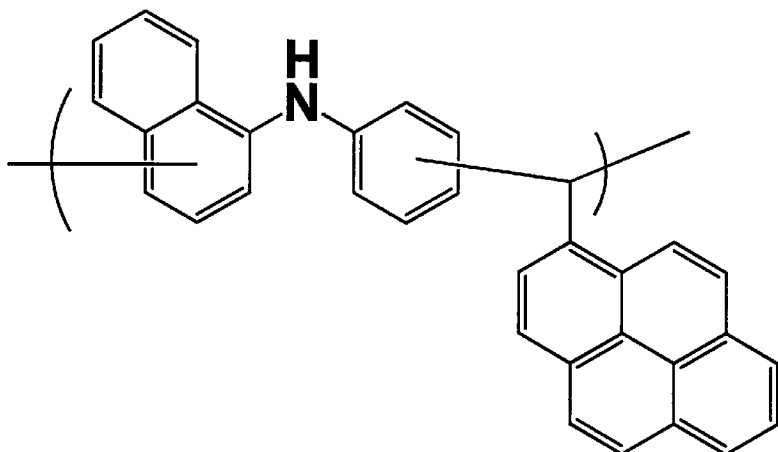
<実施例 9>

前記式 (6-1) で示されるレジスト下層膜形成組成物用のノボラック樹脂 1.25 g、合成例 1 で得た架橋触媒 0.04 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 4.75 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 14.25 g、シクロヘキサノン 4.75 g に溶解させ、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。尚、本実施例のレジスト下層膜形成組成物には架橋剤を含有していない。

[0059] <実施例 10>

下記式 (6-2) で示されるレジスト下層膜形成組成物用のノボラック樹脂 1.02 g、架橋剤として 3, 3', 5, 5' -テトラメトキシメチル-4, 4' -ビスフェノール (商品名: TMOM-BP、本州化学工業 (株) 製) 0.20 g、合成例 1 で得た架橋触媒 0.03 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 2.38 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 7.13 g、シクロヘキサノン 14.25 g に溶解させ、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[化10]

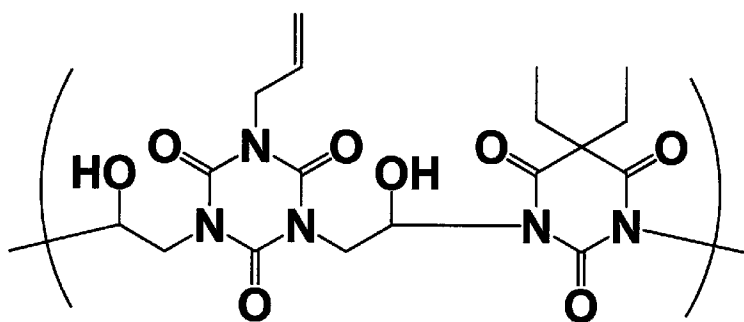


式(6-2)

[0060] <実施例 1 1>

下記式（６－３）で示されるレジスト下層膜形成組成物用のポリイミド樹脂 0.98 g、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル（商品名：POWDERLINK〔登録商標〕1174、日本サイテックインダストリーズ（株）製）0.25 g、合成例 1 で得た架橋触媒 0.02 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 16.63 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 7.13 g に溶解させ、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[化11]



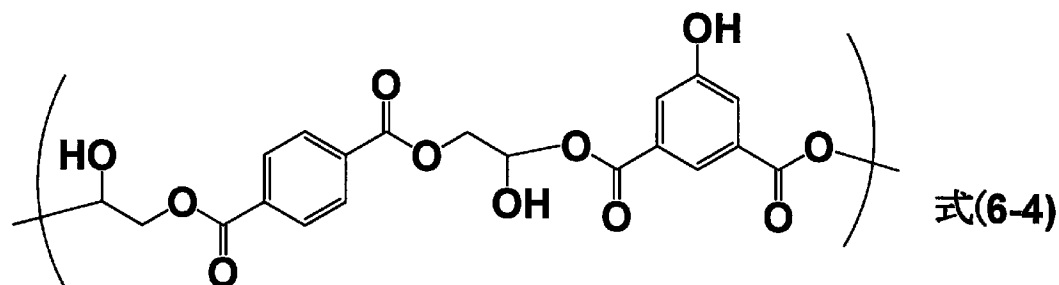
式(6-3)

[0061] <実施例 1 2>

下記式（６－４）で示されるレジスト下層膜形成組成物用のポリエステル樹脂 0.98 g、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル（商品名：POWDERLINK〔登録商標〕1174、日本サイテックインダストリーズ（株）製）0.25 g、合成例 1 で得た架橋触媒 0.02 g をプロ

ピレングリコールモノメチルエーテル 16.63 g、プロピレングリコールモノエチルエーテル 7.13 g に溶解させ、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

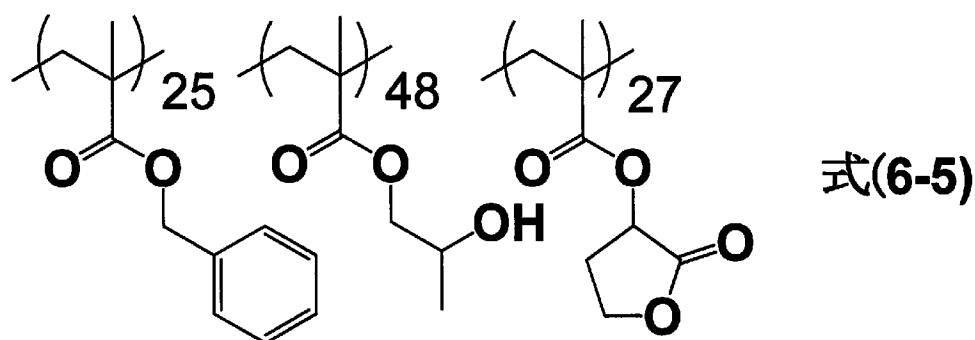
[化12]



[0062] <実施例 13>

下記式（6-5）で示されるレジスト下層膜形成組成物用のアクリル樹脂 0.98 g、架橋剤としてテトラメトキシシメチルグリコールウリル（商品名：POWDERLINK〔登録商標〕1174、日本サイテックインダストリーズ（株）製）0.25 g、合成例 1 で得た架橋触媒 0.02 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 21.38 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 2.38 g に溶解させ、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[化13]



[0063] <比較例 1>

前記式（6-1）で示されるレジスト下層膜形成組成物用ノボラック樹脂 1.02 g、架橋剤として 3, 3', 5, 5'-テトラメトキシシメチル-4,

4'-ビスフェノール（商品名：TMOM-BP、本州化学工業（株）製）0.20g、架橋触媒として式（7-1）で示すピリジニウム-p-トルエンスルホナート（東京化成工業（株）製）0.03gをプロピレングリコールモノメチルエーテル4.75g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート14.25g、シクロヘキサノン4.75gに溶解させ、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[化14]



<比較例2>

前記式（6-1）で示されるレジスト下層膜形成組成物用のノボラック樹脂1.25g、架橋触媒として前記式（7-1）で示すピリジニウム-p-トルエンスルホナート（東京化成工業（株）製）0.04gをプロピレングリコールモノメチルエーテル4.75g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート14.25g、シクロヘキサノン4.75gに溶解させ、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。尚、本実施例のレジスト下層膜形成組成物には架橋剤を含有していない。

<比較例3>

前記式（6-2）で示されるレジスト下層膜形成組成物用のノボラック樹脂1.02g、架橋剤として3,3',5,5'-テトラメトキシメチル-4,4'-ビスフェノール（商品名：TMOM-BP、本州化学工業（株）製）0.20g、架橋触媒として前記式（7-1）で示すピリジニウム-p-トルエンスルホナート（東京化成工業（株）製）0.03gをプロピレングリコールモノメチルエーテル2.38g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート7.13g、シクロヘキサノン14.25gに溶解させ、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0064] <比較例4>

前記式（６－３）で示されるレジスト下層膜形成組成物用のポリイミド樹脂 0.98 g、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル（商品名：POWDERLINK〔登録商標〕1174、日本サイテックインダストリーズ（株）製）0.25 g、架橋触媒として前記式（７－１）で示すピリジニウム－ｐ－トルエンスルホナート（東京化成工業（株）製）0.02 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル16.63 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7.13 gに溶解させ、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

<比較例５>

前記式（６－４）で示されるレジスト下層膜形成組成物用のポリエステル樹脂0.98 g、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル（商品名：POWDERLINK〔登録商標〕1174、日本サイテックインダストリーズ（株）製）0.25 g、架橋触媒として前記式（７－１）で示すピリジニウム－ｐ－トルエンスルホナート（東京化成工業（株）製）0.02 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル16.63 g、プロピレングリコールモノエチルエーテル7.13 gに溶解させ、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

<比較例６>

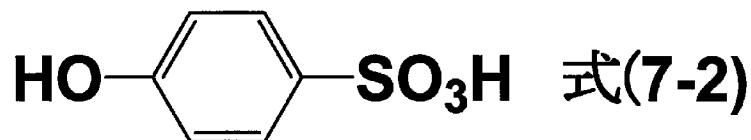
前記式（６－５）で示されるレジスト下層膜形成組成物用のアクリル樹脂0.98 g、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル（商品名：POWDERLINK〔登録商標〕1174、日本サイテックインダストリーズ（株）製）0.25 g、架橋触媒として前記式（７－１）で示すピリジニウム－ｐ－トルエンスルホナート（東京化成工業（株）製）0.02 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル21.38 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート2.38 gに溶解させ、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0065] <比較例７>

前記式（６－１）で示されるレジスト下層膜形成組成物用のノボラック樹脂

1. 02 g、架橋剤として3, 3', 5, 5'-テトラメトキシメチル-4, 4'-ビスフェノール（商品名：TMOM-BP、本州化学工業（株）製）0. 20 g、架橋触媒として式（7-2）で示すp-フェノールスルホン酸水和物（東京化成工業（株）製）0. 03 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル4. 75 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14. 25 g、シクロヘキサノン4. 75 gに溶解させ、リソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[化15]



[0066] （昇華物量の測定）

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基板に、実施例1乃至実施例13、比較例1乃至比較例6で調製したレジスト下層膜形成組成物をスピンコーターにて、膜厚100nm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、120秒間ベークし、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）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できる。

[0067] 詳細な測定手順は、以下の通りである。昇華物量測定装置のホットプレートを表1乃至表6に記載の測定温度に昇温し、ポンプ流量を1 m³/sに設定し、最初の60秒間は装置安定化のために放置した。その後直ちに、レジスト下層膜が被覆されたウェハーをスライド口から速やかにホットプレートに乗せ、60秒の時点から180秒の時点（120秒間）の昇華物の捕集を行っ

た。尚、前記昇華物量測定装置のＱＣＭセンサーと捕集ロート部分の接続となるフローアタッチメント（検出部分）にはノズルをつけずに使用し、そのため、センサー（水晶振動子）との距離が３０ｍｍのチャンバーユニットの流路（口径：３２ｍｍ）から、気流が絞られることなく流入する。また、ＱＣＭセンサーには、電極として珪素とアルミニウムを主成分とする材料（ＡｌＳｉ）を用い、水晶振動子の直径（センサー直径）が１４ｍｍ、水晶振動子表面の電極直径が５ｍｍ、共振周波数が９ＭＨｚのものを用了。

得られた周波数変化を、測定に使用した水晶振動子の固有値からグラムに換算し、レジスト下層膜が塗布されたウェハー１枚の昇華物量と時間経過との関係を明らかにした。尚、最初の６０秒間は装置安定化のために放置した（ウェハーをセットしていない）時間帯であり、ウェハーをホットプレートに載せた６０秒の時点から１８０秒の時点までの測定値がウェハーの昇華物量に関する測定値である。当該装置から定量したレジスト下層膜の昇華物量を昇華物量比として表１乃至表６に示す。尚、昇華物量比とは比較例１乃至比較例６のレジスト下層膜から発生した昇華物量を１として規格化した値で表す。

[0068] [表１]

表１ レジスト下層膜から発生する昇華物量

レジスト下層膜	焼成温度	昇華物量比
実施例１	２４０℃	０．５２
実施例２	２４０℃	０．５７
実施例３	２４０℃	０．９４
実施例４	２４０℃	０．９４
実施例５	２４０℃	０．８５
実施例６	２４０℃	０．３０
実施例７	２４０℃	０．３０
実施例８	２４０℃	０．５６
比較例１	２４０℃	１．００

[0069] [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	焼成温度	昇華物量比
実施例9	300℃	0.81
比較例2	300℃	1.00

[0070] [表3]

表3 レジスト下層膜から発生する昇華物量

レジスト下層膜	焼成温度	昇華物量比
実施例10	240℃	0.92
比較例3	240℃	1.00

[0071] [表4]

表4 レジスト下層膜から発生する昇華物量

レジスト下層膜	焼成温度	昇華物量比
実施例11	205℃	0.17
比較例4	205℃	1.00

[0072] [表5]

表5 レジスト下層膜から発生する昇華物量

レジスト下層膜	焼成温度	昇華物量比
実施例12	205℃	0.16
比較例5	205℃	1.00

[0073]

[表6]

表6 レジスト下層膜から発生する昇華物量

レジスト下層膜	焼成温度	昇華物量比
実施例 1 3	205℃	0.14
比較例 6	205℃	1.00

[0074] 表1より、実施例1乃至実施例8のレジスト下層膜形成組成物から発生する昇華物量比は、比較例1のレジスト下層膜形成組成物から発生する昇華物量比よりも少ない。すなわち、実施例1乃至実施例8で適用した架橋触媒は、昇華物の発生量を効果的に抑制することができる。また、表2より、実施例9は比較例2のレジスト下層膜形成組成物よりも昇華物量比が少ない。すなわち、架橋剤を含まない場合においても実施例9で適用した架橋触媒は、昇華物量の低減に効果を示すことができる。さらに、表3乃至表6より、実施例10乃至実施例13は、それぞれ比較例3乃至比較例6のレジスト下層膜形成組成物から発生する昇華物量比よりも少ない。すなわち、実施例10乃至実施例13で適用した架橋触媒は、レジスト下層膜形成組成物のポリマー樹脂の種類に拘らず、効果的な昇華物低減効果を発現することができる。したがって、本発明に斯かる水酸基を有するアリールスルホン酸塩は水酸基を持たないアリールスルホン酸塩よりもレジスト下層膜から発生する昇華物量を効果的に抑制することが可能である。

[0075] (エイジング耐性の評価)

実施例1及び比較例7のレジスト下層膜形成組成物をシリコンウエハーに膜厚100nmとなるように塗布し、前記の昇華物量測定装置を用いて、240℃、60秒間焼成した際にレジスト下層膜から発生する昇華物量を測定した。この時に発生した昇華物量は前記の比較例1のレジスト下層膜から発生した昇華物量を1として規格化した値で表す(S_A)。次に、このレジスト下層膜形成組成物を35℃2週間の条件で保存試験を行い、再び当該装置を用

いて昇華物量を測定した。この時に発生した昇華物量は保存試験前に測定した前記の比較例 1 のレジスト下層膜から発生した昇華物量を 1 として規格化した値で表す (S_B)。保存試験前後の昇華物量比の増減率 (S_B/S_A) を算出することによって、レジスト下層膜のエイジング (劣化) の度合いを昇華物量測定から評価した。すなわち、保存試験前後の昇華物量比の増減率 (S_B/S_A) が大きいほど、レジスト下層膜からの昇華物量が増加し、保存試験によってエイジングが生じやすい。尚、保存試験前の昇華物量 (S_A)、保存試験後の昇華物量 (S_B) 及び昇華物量の増減率 (S_B/S_A) を表 7 に示す。

[表 7]

表 7 レジスト下層膜から発生する昇華物量

レジスト下層膜	保存試験前の 昇華物量 (S_A)	保存試験後の 昇華物量 (S_B)	昇華物量の 増減率 (S_B/S_A)
実施例 1	0.52	0.88	1.69
比較例 7	0.44	1.18	2.66

[0076] 表 7 より、実施例 1 のレジスト下層膜形成組成物は、比較例 7 のレジスト下層膜形成組成物と比較して、保存試験前に測定した昇華物量は多かったものの、保存試験後に測定した昇華物量は少ないことが示された。つまり、実施例 1 のレジスト下層膜形成組成物の方が保存試験前後における昇華物量の増減率は小さい。すなわち、実施例 1 で適用した架橋酸触媒はエイジングを生じにくく、昇華物量を長期間抑制することが可能である。したがって、本発明に斯かる水酸基を有するアリールスルホン酸塩は、塩を形成していない水酸基を有するアリールスルホン酸よりもエイジングによる品質の劣化を抑制することが可能である。

産業上の利用可能性

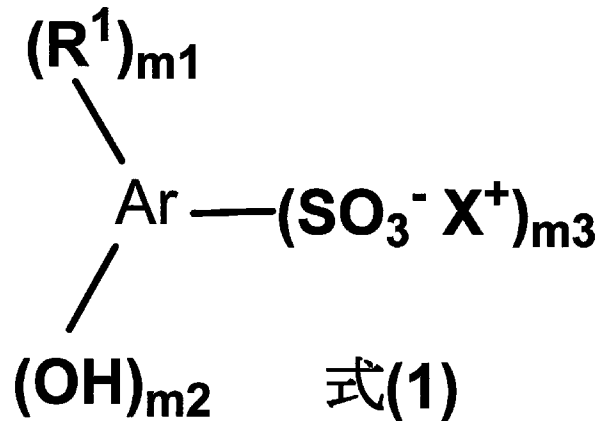
[0077] これにより、本発明のレジスト下層膜形成組成物はレジスト下層膜形成組成物を焼成して下層膜を形成する際に発生するレジスト下層膜形成組成物由来

の昇華成分（昇華物）の発生量を低減することができ、さらにはレジスト下層膜形成組成物のエイジング（劣化）を抑え、品質の保存安定性を高めることができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）：

[化1]



（式中、A rはベンゼン環又はベンゼン環が縮合した芳香族炭化水素環を示し、R¹はそれぞれ芳香環上の水素原子の置換基であって、ニトロ基、アミノ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、炭素数1乃至10のアルコキシ基、炭素数1乃至10のアルキル基、炭素数2乃至10のアルケニル基、炭素数6乃至40のアリール基、エーテル結合を含む有機基、ケトン結合を含む有機基、エステル結合を含む有機基、又はそれらを組み合わせた基を表す。m₁は0乃至（2+2n）の整数であり、m₂及びm₃はそれぞれ1乃至（3+2n）の整数であり、（m₁+m₂+m₃）は2乃至（4+2n）の整数を示す。ただし、nはベンゼン環の数又は芳香族炭化水素環において縮合したベンゼン環の数を表し、1乃至6の整数である。X⁺はNH₄⁺、第1級アンモニウムイオン、第2級アンモニウムイオン、第3級アンモニウムイオン、第4級アンモニウムイオン、スルホニウムイオン、又はヨードニウムカチオンを示す。）で表される水酸基を有するアリールスルホン酸塩化合物を含むレジスト下層膜形成組成物。

[請求項2] A rがベンゼン環である請求項1に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項3] X⁺がアンモニウムイオンである請求項1に記載のレジスト下層膜形

成組成物。

- [請求項4] R¹がメチル基、又はカルボキシル基を表す請求項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] m₁が0であり、m₂及びm₃がそれぞれ1である請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物。
- [請求項6] 更に架橋剤を含む請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物。
- [請求項7] 請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物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8] 請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物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9] 半導体基板上に請求項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10] 半導体基板に請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物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前記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11] ハードマスクが無機物の塗布又は無機物の蒸着により形成されたものである請求項10に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/11(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)

G03F7/004-7/18, G03F7/26, C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10

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	KR 10-2009-0067767 A (Cheil Industries Inc.), 25 June 2009 (25.06.2009), claims; paragraph <58>; each example (Family: none)	1, 4-8
X	JP 2011-186139 A (Fujifilm Corp.), 22 September 2011 (22.09.2011), claims; example 9 & US 2011/0217656 A1 & EP 2365389 A1 & CN 102205688 A	1, 3-5
X	JP 2009-047754 A (Fujifilm Corp.), 05 March 2009 (05.03.2009), claims; examples 1 to 5 (Family: none)	1, 3-5



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

09 May, 2014 (09.05.14)

Date of mailing of the international search report

20 May, 2014 (20.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054168

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-265262 A (Eastman Kodak Co.), 12 November 2009 (12.11.2009), claims; each example (Family: none)	1-3
X	JP 2011-510355 A (Eastman Kodak Co.), 31 March 2011 (31.03.2011), claims; examples, Lithographic Printing Plate Precursors 2 to 5 & US 2009/0186301 A1 & EP 2235593 A & WO 2009/094120 A1 & CN 101925863 A	1-3
X	JP 2009-503594 A (Kodak Graphic Communications GmbH), 29 January 2009 (29.01.2009), claims; examples 2, 3 & US 2008/0206674 A1 & EP 1917141 A & WO 2007/017162 A2 & CN 101287601 A	1-3, 6
P, X	WO 2013/090529 A1 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORP.), 20 June 2013 (20.06.2013), claims; Disclosure of Invention (006 to 008); all examples (041 to 055) & US 2013/0157463 A1	1-11
A	WO 2012/176767 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 27 December 2012 (27.12.2012), claims & TW 201314371 A	1-11

It is considered that the objective set forth in the description of this international application is "to provide a crosslinking catalyst for resist underlayer film forming compositions, a resist underlayer film forming composition containing the crosslinking catalyst, a method for forming a resist pattern using the resist underlayer film forming composition, and a method for manufacturing a semiconductor device" (see paragraph [0007] of the description).

The invention of claims 1-5 and 7-11 of this international application, however, does not include "a crosslinking agent" that is a presupposition thereof.

Therefore, since the means for solving the problems of invention set forth in the description is not reflected, the inventions of claims 1-5 and 7-11 are not fully supported by the description.

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, 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. G03F7/004-7/18, G03F7/26
C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10

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	KR 10-2009-0067767 A（チェイル インダストリーズ インコーポ レイテッド）2009.06.25, 特許請求の範囲, 段落<58>, 各実施例（フ ァミリーなし）	1, 4-8
X	JP 2011-186139 A（富士フイルム株式会社）2011.09.22, 特許請求 の範囲, 実施例 9 & US 2011/0217656 A1 & EP 2365389 A1 & CN 102205688 A	1, 3-5

☒ 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 9 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 5 . 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 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

2 H

4 0 0 6

石附 直弥

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
X	JP 2009-047754 A (富士フイルム株式会社) 2009.03.05, 特許請求の範囲, 実施例 1 ~ 5 (ファミリーなし)	1, 3-5
X	JP 2009-265262 A (イーストマン コダック カンパニー) 2009.11.12, 特許請求の範囲, 各実施例 (ファミリーなし)	1-3
X	JP 2011-510355 A (イーストマン コダック カンパニー) 2011.03.31, 特許請求の範囲, 実施例の平版印刷版前駆体 2 ~ 5 & US 2009/0186301 A1 & EP 2235593 A & WO 2009/094120 A1 & CN 101925863 A	1-3
X	JP 2009-503594 A (コダック グラフィック コミュニケーションズ ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2009.01.29, 特許請求の範囲, 実施例 2, 実施例 3 & US 2008/0206674 A1 & EP 1917141 A & WO 2007/017162 A2 & CN 101287601 A	1-3, 6
P, X	WO 2013/090529 A1 (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION) 2013.06.20, CLAIMS, Disclosure of Invention (006-008), All Examples (041-055) & US 2013/0157463 A1	1-11
A	WO 2012/176767 A1 (日産化学工業株式会社) 2012.12.27, 特許請求の範囲 & TW 201314371 A	1-11

本願明細書に記載の課題は、「レジスト下層膜形成組成物用架橋触媒、及びそれを含む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」（本願明細書[0007]）であると認められる。

しかし、本願請求項1～5、7～11に係る発明は、その前提となる「架橋剤」を含まないものである。

したがって、明細書に記載された発明の課題を解決するための手段が反映されていないので、請求項1～5、7～11に係る発明は、明細書により十分に裏付けられていない。