

(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



(10) 国際公開番号

WO 2011/074494 A1

(43) 国際公開日
2011年6月23日(23.06.2011)

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/072237
- (22) 国際出願日: 2010年12月10日(10.12.2010)
- (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 2009-282938 2009年12月14日(14.12.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 坂本 力丸(SAKAMOTO, Rikimaru) [JP/JP]; 〒9392753 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). 遠藤 貴文(ENDO, Takafumi) [JP/JP]; 〒9392753 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). 何 邦慶(HO,

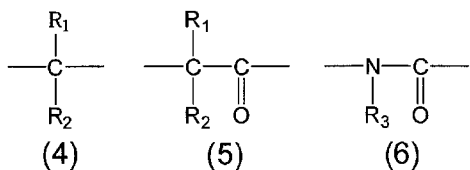
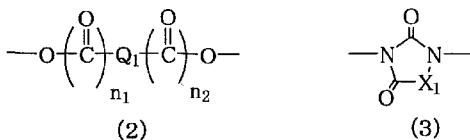
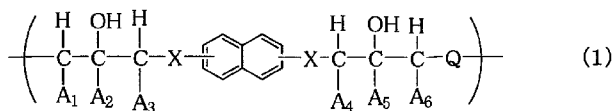
Bang-Ching) [—/JP]; 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社電子材料研究所内 Toyama (JP).

- (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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(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,

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMATION OF RESIST UNDERLAYER FILM

(54) 発明の名称: レジスト下層膜形成組成物



(57) Abstract: Disclosed are: a composition for forming a resist underlayer film for electron beam or EUV lithography, which can be used in a device manufacture process that employs electron beam or EUV lithography, is rarely subjected to the adverse effects of electron beam or EUV, and is effective for the formation of a good resist pattern; and a resist pattern formation method using the composition. The composition for forming a resist underlayer film for electron beam or EUV lithography comprises a polymer having a repeating unit structure represented by formula (1) [wherein Q represents a group represented by formula (2) or (3) (wherein Q₁ represents an alkylene group having 1 to 10 carbon atoms, a phenylene group, a naphthylene group, or an anthrylene group; and X₁ represents a group represented by formula (4), (5) or (6))] and a solvent.

(57) 要約: 【課題】 電子線やEUVリソグラフィを用いたデバイス作製工程に用いられる、電子線、EUVによって及ぼされる悪影響を低減し、良好なレジストパターンを得るのに有効な電子線又はEUVリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物、並びに該レジスト下層膜形成組成物を用いるレジストパターン形成法を提供する。【解決手段】 下記式(1): [Qは式(2)又は式(3): (式中Q₁は炭素原子数1~10のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基、又はアントリレン基を表

し、X₁は式(4)、(5)又は式(6): を表す。)で表される基を表す。]で表される繰り返しの単位構造を有するポリマー及び溶剤を含む電子線又はEUVリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物。



WO 2011/074494 A1

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：レジスト下層膜形成組成物

技術分野

[0001] 本発明は、EUVリソグラフィーを用いたデバイス作製工程に用いられ電子線又はEUVによって及ぼされる悪影響を低減し、良好なレジストパターンを得るのに有効な電子線又はEUVリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物、並びに該リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を用いるレジストパターン形成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、フォトリソグラフィー技術を用いた微細加工が行われている。前記微細加工と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。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いった。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この反射の影響を防止する役目を担うレジスト下層膜として、反射防止膜（Bottom Anti-Reflective Coating、BARC）を設ける方法が広く採用されるようになってきた。

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 α -シリコン等の無機反射防止膜と、吸光性物質と高分子化合物とからなる有機反射防止膜が知られている。膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする前者に対し、特別の設備を必要としない点で有利とされる後者は数多くの検討が行われている。

例えば、架橋反応基であるヒドロキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜（特許文献1参照）、架橋反応基であるヒドロキシ基と吸光基を同一分子内に有するノボラック樹脂型反射防止膜（特許文献2参照）等が挙げられる。

有機反射防止膜材料として望まれる物性としては、光や放射線に対して大きな吸光度を有すること、フォトレジスト層とのインターミキシングが起こらないこと（レジスト溶剤に不溶であること）、塗布時又は加熱乾燥時に反射防止膜材料から上塗りレジスト中への低分子拡散物がないこと、フォトレジストに比べて大きなドライエッチング速度を有すること等が挙げられる（非特許文献1乃至3参照）。

[0003] 近年では、ArFエキシマレーザー（193nm）を用いたフォトリソグラフィ技術の後を担う次世代のフォトリソグラフィ技術として、水を介して露光するArF液浸リソグラフィ技術が盛んに検討されている。しかし、光を用いるフォトリソグラフィ技術は限界を迎えつつあり、ArF液浸リソグラフィ技術以降の新しいリソグラフィ技術として、電子線やEUV（波長13.5nm）を用いるリソグラフィ技術が注目されている。

[0004] 電子線又はEUVリソグラフィを用いたデバイス作製工程では、下地基板や電子線、EUVによって及ぼされる悪影響によって、電子線又はEUVリソグラフィ用レジストのパターンが裾引き形状やアンダーカット形状（以下、食い込み形状ともいう）になり、ストレート形状の良好なレジストパターンを形成することができない、パターン形状が悪いためパターン側壁ラフネス（LER：ラインエッジラフネス）が大きくなる、レジストパターンと基板の密着性が十分でなく、パターン倒れを引き起こすなどの問題が生じる。そのため、電子線又はEUVリソグラフィ工程では、従来の反射防止能を有するレジスト下層膜（反射防止膜）の代わりに、これらの悪影響を低減して、ストレート形状の良好なレジストパターンを形成し、レジストパターン倒れを抑制することを可能にする電子線又はEUVリソグラフィ用レジスト下層膜が必要となってくる。

また、電子線又はEUVリソグラフィー用レジスト下層膜は、成膜後、その上にレジストが塗布されるため、反射防止膜と同様に、レジスト層とのインターミキシングが起こらないこと（即ち、レジスト溶剤に不溶であること）、塗布時又は加熱乾燥時にレジスト下層膜から上塗りレジスト中への低分子拡散物がないこと、が必須の特性である。

さらに、電子線又はEUVリソグラフィーを用いる世代では、レジストパターン幅が非常に微細になるため、電子線又はEUVリソグラフィー用レジストは薄膜化が望まれる。そのため、そのレジスト下層膜のエッチングによる除去工程にかかる時間を大幅に減少させる必要があり、薄膜で使用可能な電子線又はEUVリソグラフィー用レジスト下層膜、或いは電子線又はEUVリソグラフィー用レジストとのエッチング速度の選択比が大きい電子線又はEUVリソグラフィー用レジスト下層膜が要求される。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：米国特許第5919599号明細書
特許文献2：米国特許第5693691号明細書

非特許文献

- [0006] 非特許文献1：Proc. SPIE, Vol. 3678, 174-185 (1999)
非特許文献2：Proc. SPIE, Vol. 3678, 800-809 (1999)
非特許文献3：Proc. SPIE, Vol. 2195, 225-229 (1994)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

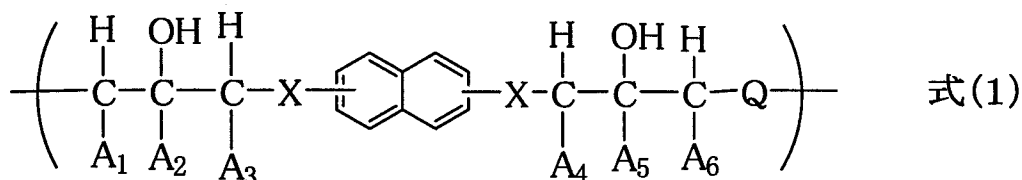
- [0007] 本発明の目的は、半導体装置製造の電子線やEUVリソグラフィープロセスに用いるための電子線又はEUVリソグラフィー用レジスト下層膜形成組

成物を提供することである。また本発明の目的は、下地基板や電子線、EUVによって及ぼされる悪影響を低減して、ストレート形状の良好なレジストパターンを形成することでレジスト感度を向上させることを可能にし、レジスト層とのインターミキシングを起こすことなく、レジストに比較して大きなドライエッチング速度を有するEUVリソグラフィ用レジスト下層膜を形成する上記レジスト下層膜形成組成物を提供することにある。さらに、本発明の目的は該レジスト下層膜形成組成物を用いたレジストのパターンの形成法を提供することにある。

課題を解決するための手段

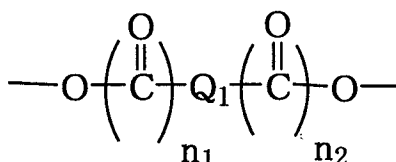
[0008] 本発明は第1観点として、下記式(1)：

[化1]

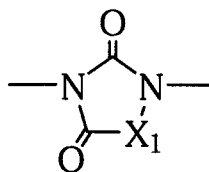


[式中、Xはエステル結合あるいはエーテル結合を表し、 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 、及び A_6 は、それぞれ水素原子、メチル基又はエチル基を表し、Qは式(2)又は式(3)：

[化2]



式(2)

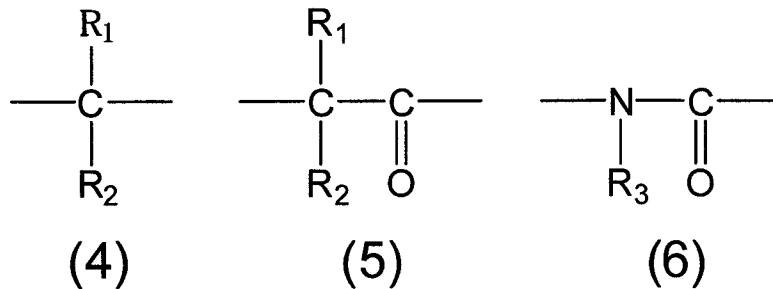


式(3)

[式中 Q_1 は炭素原子数1~10のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基、又はアントリレン基を表し、そして、前記フェニレン基、ナフチレン基、及びアントリレン基は、それぞれ、炭素原子数1~6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1~6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数1~6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基

で置換されていてもよく、 n_1 及び n_2 はそれぞれ0又は1の数を表し、 X_1 は式(4)、(5)又は式(6)：

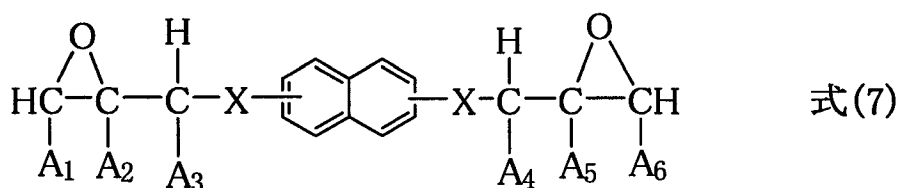
[化3]



(式中 R_1 及び R_2 はそれぞれ、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、そして、前記ベンジル基及びフェニル基は、炭素原子数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数1～6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよく、また、 R_1 と R_2 は互いに結合して炭素原子数3～6の環を形成していてもよく、 R_3 は炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、そして、前記ベンジル基及びフェニル基は、炭素原子数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数1～6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。)で表される基を表す。]で表される基を表す。]で表される繰り返しの単位構造を有するポリマー及び溶剤を含む電子線又はEUVリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物、

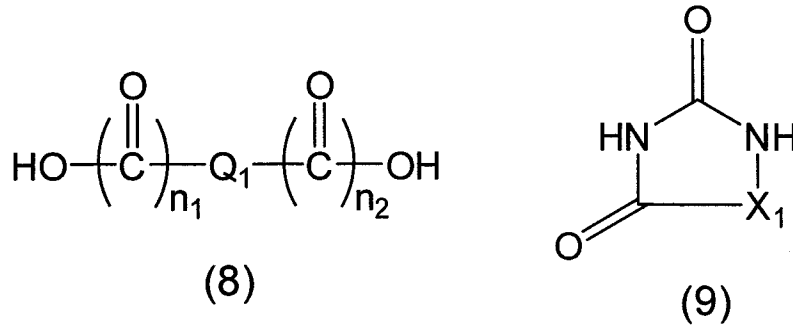
第2観点として、前記ポリマーが式(7)：

[化4]



で表される化合物と、式（８）又は式（９）：

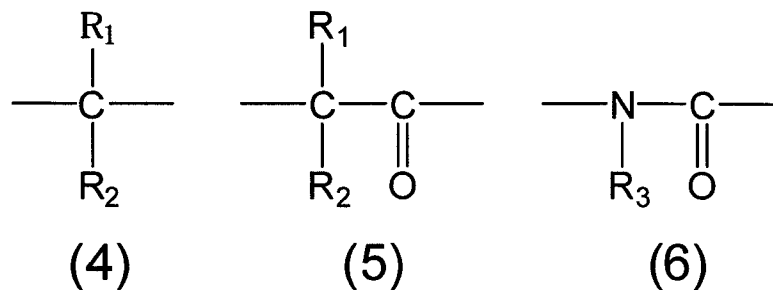
[化5]



で表される化合物との重付加反応により製造されるポリマー及び溶剤を含む電子線又はEUVリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物

〔式中Xはエステル結合あるいはエーテル結合を表し、A₁、A₂、A₃、A₄、A₅、及びA₆は、それぞれ水素原子、メチル基又はエチル基を表し、Q₁は炭素原子数1～10のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基、又はアントリレン基を表し、そして、前記フェニレン基、ナフチレン基、及びアントリレン基は、それぞれ、炭素原子数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数1～6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよく、n₁及びn₂はそれぞれ0又は1の数を表し、X₁は式（４）、（５）又は式（６）：

[化6]

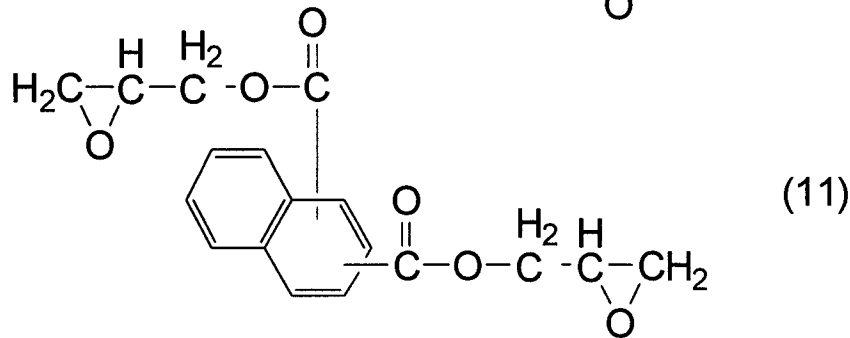
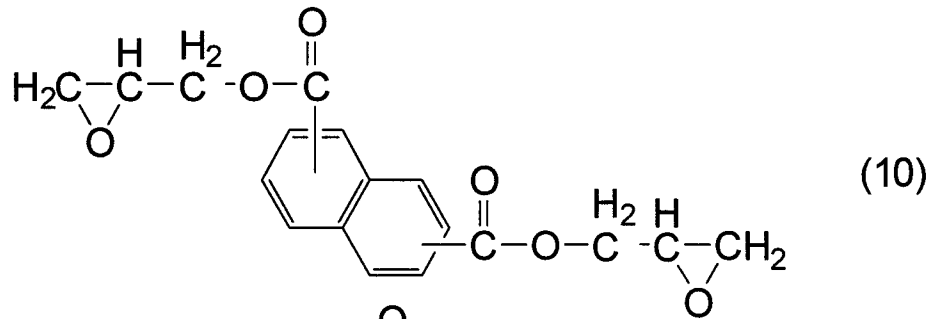


（式中R₁及びR₂はそれぞれ、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、そして、前記ベンジル基及びフェニル基は、炭素原子数1～6のアルキル基、ハロ

ゲン原子、炭素原子数 1～6 のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数 1～6 のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよく、また、 R_1 と R_2 は互いに結合して炭素原子数 3～6 の環を形成していてもよく、 R_3 は炭素原子数 1～6 のアルキル基、炭素原子数 2～6 のアルケニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、そして、前記ベンジル基及びフェニル基は、炭素原子数 1～6 のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数 1～6 のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数 1～6 のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。) で表される基を表す。]、

第 3 観点として、式 (7) で表される化合物が、式 (10) 又は式 (11) :

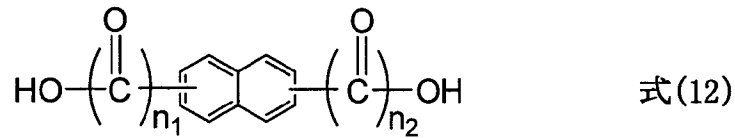
[化7]



で表される化合物である第 2 観点に記載の電子線又は E U V リソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物、

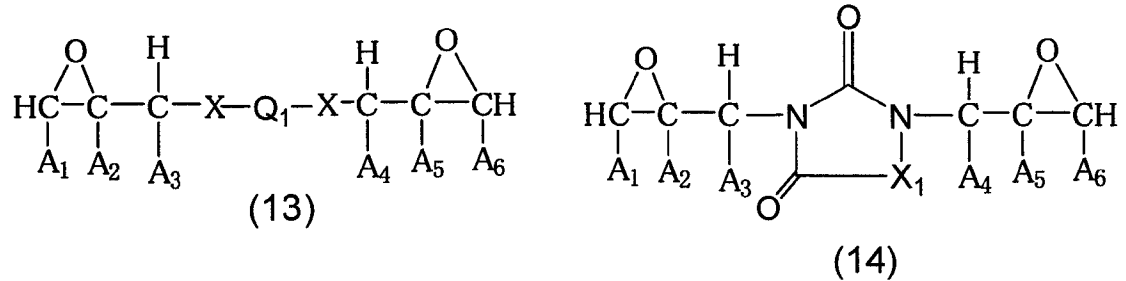
第 4 観点として、前記ポリマーが式 (12) :

[化8]



で表される化合物と、式(13)又は式(14)：

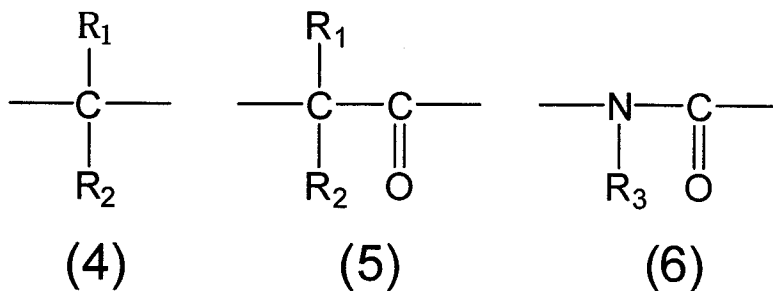
[化9]



で表される化合物との重付加反応により製造されるポリマー及び溶剤を含む電子線又はEUVリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物

〔式中Xはエステル結合あるいはエーテル結合を表す。A₁、A₂、A₃、A₄、A₅、及びA₆は、それぞれ水素原子、メチル基又はエチル基を表し、Q₁は炭素原子数1～10のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基、又はアントリレン基を表し、そして、前記フェニレン基、ナフチレン基、及びアントリレン基は、それぞれ、炭素原子数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数1～6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよく、n₁及びn₂はそれぞれ0又は1の数を表し、X₁は式(4)、(5)又は式(6)：

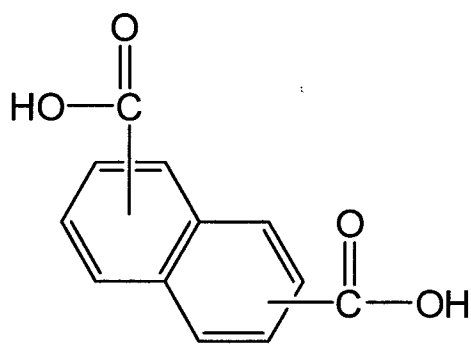
[化10]



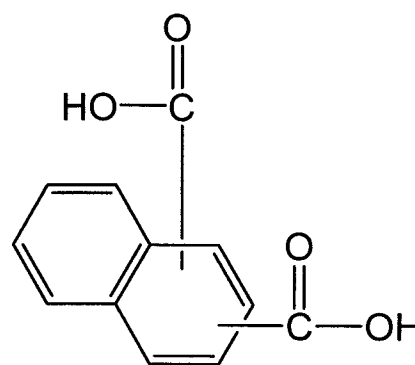
(式中 R_1 及び R_2 はそれぞれ、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、そして、前記ベンジル基及びフェニル基は、炭素原子数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数1～6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよく、また、 R_1 と R_2 は互いに結合して炭素原子数3～6の環を形成していてもよく、 R_3 は炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、そして、前記ベンジル基及びフェニル基は、炭素原子数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数1～6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。)で表される基を表す。]

第5観点として、式(12)で表される化合物が、式(15)又は式(16)：

[化11]



(15)



(16)

で表される化合物である第4観点に記載の電子線又はEUVリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物、

第6観点として、さらに、架橋性化合物を含む、第1観点乃至第5観点のいずれか一つに記載の電子線又はEUVリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物、

第7観点として、前記架橋性化合物がメチロール基又はアルコキシメチル基で置換された窒素原子を二つ乃至四つ有する含窒素化合物である、第6観点到に記載の電子線又はEUVリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物、

第8観点として、さらに、酸化合物を含む、第1観点乃至第7観点的のいずれか一つに記載の電子線又はEUVリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物、

第9観点として、前記酸化合物がスルホン酸化合物である第8観点到に記載の電子線又はEUVリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物、

第10観点として、前記酸化合物がヨードニウム塩系酸発生剤、又はスルホニウム塩系酸発生剤とスルホン酸化合物との組み合わせである第9観点到に記載の電子線又はEUVリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物、

第11観点として、第1観点乃至第10観点的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、前記レジスト下層膜上にフォトレジスト層を形成する工程、前記レジスト下層膜と前記フォトレジスト層で被覆された半導体基板を露光する工程、露光後に前記フォトレジスト層を現像する工程、を含む半導体装置の製造に用いるフォトレジストパターンの形成方法、及び

第12観点として、前記露光が電子線、又はEUV（波長13.5nm）により行われる第11観点到に記載のフォトレジストパターンの形成方法である。

発明の効果

- [0009] 本発明の電子線又はEUVリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物から得られたレジスト下層膜は、レジスト工程において、下地基板や電子線、EUVによって及ぼされる悪影響を低減することにより、ストレート形状の良好なレジストパターンを形成し、レジスト感度を向上させることができる。また、本レジスト下層膜は、その上層に形成されるレジスト膜と比較して大きなドライエッチング速度を有し、ドライエッチング工程によって加工対象である基板又は基板上の加工対象膜に容易にレジストパターンを転写する

ことができる。

さらに、本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物から形成した下層膜は、レジスト膜や基板又は基板上の加工対象膜との密着性にも優れたものである。

- [0010] 本発明の電子線又はEUVリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物から形成されるレジスト下層膜は、フォトリソグラフィープロセスにおいて使用されるレジスト下層膜（反射防止膜）とは異なり、電子線やEUVリソグラフィー用レジスト膜の下に形成することで、電子線やEUVリソグラフィー時にレジストパターン形状を制御し、パターン裾部分の裾引きや食い込みを防ぎ、パターン断面の矩形形状を得ることができることから、レジストパターンの側壁ラフネス（LER：ラインエッジラフネス）が大きくなることを抑制することができる。また、このレジスト下層膜は、基板若しくは基板上の加工対象膜、及びパターンが形成されたレジストとの高い密着性が得られ、パターン倒れ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、電子線又はEUVリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物に関し、電子線又はEUVリソグラフィー技術を用いた半導体デバイス作製に用いられるものである。そして、この用途のレジスト下層膜形成組成物は、それから形成されるレジスト下層膜に、従来のフォトリソグラフィープロセスにおいて使用されるレジスト下層膜（反射防止膜）のように基板より生じる反射光を防止するという性能を備えることが求められているものではなく、本発明の組成物も、そのような観点から、以下のような組成のものに仕上げられる。

上記レジスト下層膜形成組成物は、式（1）で表される繰り返し単位を有するポリマー及び溶剤を含有し、更に架橋剤、架橋触媒、界面活性剤を含むことができる。

- [0012] 本発明の電子線又はEUVリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物における固形分の含有量は、0.1～50質量%であり、好ましくは0.5～

30質量%である。固形分とは上記レジスト下層膜形成組成物から溶剤成分を取り除いたものである。

上記レジスト下層膜形成組成物における上記式(1)で表される繰り返し単位を有するポリマーの含有量は、固形分中で20質量%以上、例えば20~100質量%、又は30~100質量%、又は50~90質量%、又は60~80質量%である。

上記式(1)で表される繰り返し単位を有するポリマーの重量平均分子量は例えば1000~100000、又は1000~50000、又は1000~20000とすることができる。

[0013] 式(1)の繰り返し単位において、Xはエステル結合あるいはエーテル結合を表す。但しエステル結合においてカルボニル基の炭素原子は芳香族環側に結合していることが好ましい。A₁、A₂、A₃、A₄、A₅、及びA₆は、それぞれ水素原子、メチル基又はエチル基を表す。基Qは式(2)又は式(3)で表される。基Q中の基を表すQ₁は炭素原子数1~10のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基、又はアントリレン基を表し、そして、前記フェニレン基、ナフチレン基、及びアントリレン基は、それぞれ、炭素原子数1~6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1~6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数1~6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよく、n₁及びn₂はそれぞれ0又は1の数を表す。n₁及びn₂が0の時、基Qはエーテル結合を有するものとなり、n₁及びn₂が1の時、基Qはエステル結合を有するものとなる。X₁は式(4)、(5)又は式(6)で表される。

式中R₁及びR₂はそれぞれ、水素原子、炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数2~6のアルケニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、そして、前記ベンジル基及びフェニル基は、炭素原子数1~6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1~6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数1~6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよく、また、R₁とR₂は互いに結合して炭素原子数3~6

の環を形成していてもよく、 R_3 は炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、そして、前記ベンジル基及びフェニル基は、炭素原子数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数1～6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。

[0014] 式(1)の繰り返し単位を有するポリマーは、式(7)で表される化合物と、式(8)又は式(9)で表される化合物の重付加反応により製造することができる。

Xはエステル結合あるいはエーテル結合を表す。但しエステル結合においてカルボニル基の炭素原子は芳香族環側に結合しているものが好ましい。 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 、及び A_6 は、それぞれ水素原子、メチル基又はエチル基を表す。 Q_1 は炭素原子数1～10のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基、又はアントリレン基を表し、そして、前記フェニレン基、ナフチレン基、及びアントリレン基は、それぞれ、炭素原子数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数1～6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよく、 n_1 及び n_2 はそれぞれ0又は1の数を表す。 n_1 及び n_2 が0の時、製造されるポリマーはエーテル結合を有するものとなり、 n_1 及び n_2 が1の時、製造されるポリマーはエステル結合を有するものとなる。

X_1 は式(4)、(5)又は式(6)で表され、上述のものを用いることができる。

式(7)で表される化合物としては例えば式(10)又は式(11)で表される化合物を用いることができる。また式(8)で表される化合物はイソフタル酸や、ヒドロキシイソフタル酸を例示することができる。また、式(9)で表される化合物としてはバルビツール酸、シアヌール酸、イソシアヌール酸等を例示することができる。

[0015] 式(1)の繰り返し単位を有するポリマーは、式(12)で表される化合

物と、式(13)又は式(14)で表される化合物の重付加反応により製造することができる。

Xはエステル結合あるいはエーテル結合を表す。但しエステル結合においてカルボニル基の炭素原子は芳香族環側に結合しているものが好ましい。A₁、A₂、A₃、A₄、A₅、及びA₆は、それぞれ水素原子、メチル基又はエチル基を表す。Q₁は炭素原子数1～10のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基、又はアントリレン基を表し、そして、前記フェニレン基、ナフチレン基、及びアントリレン基は、それぞれ、炭素原子数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数1～6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。n₁及びn₂はそれぞれ0又は1の数を表す。n₁及びn₂が0の時、製造されるポリマーはエーテル結合を有するものとなり、n₁及びn₂が1の時、製造されるポリマーはエステル結合を有するものとなる。

X₁は式(4)、(5)又は式(6)で表され、上述のものを用いることができる。

式(12)で表される化合物としては例えば式(15)又は式(16)で表される化合物を用いることができる。

[0016] 上記アルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、シクロプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、s-ブチレン基、t-ブチレン基、シクロブチレン基、1-メチル-シクロプロピレン基、2-メチル-シクロプロピレン基、n-ペンチレン基、1-メチル-n-ブチレン基、2-メチル-n-ブチレン基、3-メチル-n-ブチレン基、1,1-ジメチル-n-プロピレン基、1,2-ジメチル-n-プロピレン基、2,2-ジメチル-n-プロピレン基、1-エチル-n-プロピレン基、シクロペンチレン基、1-メチル-シクロブチレン基、2-メチル-シクロブチレン基、3-メチル-シクロブチレン基、1,2-ジメチル-シクロプロピレン基、2,3-ジメチル-シクロプロピレン基、1-エチル-シクロプロピレン基、2-エチル-シクロプロピレン基

、 n -ヘキシレン基、1-メチル- n -ペンチレン基、2-メチル- n -ペンチレン基、3-メチル- n -ペンチレン基、4-メチル- n -ペンチレン基、1, 1-ジメチル- n -ブチレン基、1, 2-ジメチル- n -ブチレン基、1, 3-ジメチル- n -ブチレン基、2, 2-ジメチル- n -ブチレン基、2, 3-ジメチル- n -ブチレン基、3, 3-ジメチル- n -ブチレン基、1-エチル- n -ブチレン基、2-エチル- n -ブチレン基、1, 1, 2-トリメチル- n -プロピレン基、1, 2, 2-トリメチル- n -プロピレン基、1-エチル-1-メチル- n -プロピレン基、1-エチル-2-メチル- n -プロピレン基、シクロヘキシレン基、1-メチル-シクロペンチレン基、2-メチル-シクロペンチレン基、3-メチル-シクロペンチレン基、1-エチル-シクロブチレン基、2-エチル-シクロブチレン基、3-エチル-シクロブチレン基、1, 2-ジメチル-シクロブチレン基、1, 3-ジメチル-シクロブチレン基、2, 2-ジメチル-シクロブチレン基、2, 3-ジメチル-シクロブチレン基、2, 4-ジメチル-シクロブチレン基、3, 3-ジメチル-シクロブチレン基、1- n -プロピル-シクロプロピレン基、2- n -プロピル-シクロプロピレン基、1-イソプロピル-シクロプロピレン基、2-イソプロピル-シクロプロピレン基、1, 2, 2-トリメチル-シクロプロピレン基、1, 2, 3-トリメチル-シクロプロピレン基、2, 2, 3-トリメチル-シクロプロピレン基、1-エチル-2-メチル-シクロプロピレン基、2-エチル-1-メチル-シクロプロピレン基、2-エチル-2-メチル-シクロプロピレン基及び2-エチル-3-メチル-シクロプロピレン基等が挙げられる。

上記ハロゲン基としてはフッ素基、クロロ基、臭素基、ヨウ素基等が挙げられる。

上記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 -ペントキシ基、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-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。

上記アルキルチオ基としてはエチルチオ基、ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基等が挙げられる。

上記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。

[0017] 本発明のレジスト下層膜形成組成物から形成されるレジスト下層膜は、上塗りするフォトリソレジストとのインターミキシングを防ぐ意味で、塗布後加熱により架橋させることが好ましく、本発明のレジスト下層膜形成組成物はさらに架橋剤成分を含むことができる。その架橋剤としては、メチロール基、メトキシメチル基といった架橋形成置換基を有するメラミン系化合物や置換尿素系化合物や、エポキシ基を含有する高分子化合物等が挙げられる。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ウリル、又はメトキシメチル化メラミンなどの化合物であり、特に好ましくは、テトラメトキシメチルグリコールウリル、又はヘキサメトキシメチロールメラミンである。架橋剤の添加量は、使用する塗布溶剤、使用する下地基板、要求される溶液粘度、要求される膜形状などにより変動するが、全組成物100質量部に対して0.001~20質量部、好ましくは0.01~15質量部、さらに好ましくは0.05~10質量部である。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、前記本発明のレジスト下層膜形成組成物に使用するポリマー中に架橋形成置換基が存在する場合は、それらの架橋形成置換基と架橋反応を起こすことができる。

[0018] 前記架橋反応を促進するための触媒として、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、サリチル酸、スルホサリチル酸、クエン酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、などの酸性化合物又は、及び、2,4,4,6-テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシラート、2-ニトロベンジルトシラート、ピリジニウムp-トルエンスルホン酸等の熱酸発生剤を配合する事ができる。配合量は全固形分100質量部当たり、0.01~10質量部、好ましくは0.01~5質量部である。

[0019] 本発明の電子線又はEUVリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物は、リソグラフィー工程でそれから形成されるレジスト下層膜の上層に被覆されるレジストとの酸性度を一致させる為に、電子線、EUV照射により酸を発生する酸発生剤を添加することができる。好ましい酸発生剤としては、例えば、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等のオニウム塩系酸発生剤類、フェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロゲン含有化合物系酸発生剤類、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酸発生剤類等が挙げられる。上記酸発生剤の添加量は全固形分100質量部当たり0.02~3質量部、好ましくは0.04~2質量部である。

[0020] 本発明の電子線又はEUVリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物には、上記以外に必要なに応じて更なるレオロジー調整剤、接着補助剤、界面活性剤などを添加することができる。

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るための目的で添加される。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、又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、レジスト下層膜形成組成物の全組成物100質量部に対して通常30質量部未満の割合で配合される。

接着補助剤は、主に基板、基板上の加工対象膜あるいはレジストとレジス

ト下層膜形成組成物の密着性を向上させ、特に現像においてレジストが剥離しないようにするための目的で添加される。具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N, N' -ビス（トリメチルシリル）ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環式化合物や、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア等の尿素、又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、レジスト下層膜形成組成物の全組成物100質量部に対して通常5質量部未満、好ましくは2質量部未満の割合で配合される。

[0021] 本発明のレジスト下層膜形成組成物には、それから形成されるレジスト下層膜にピンホールやストレーション等の発生をなくし、基板等の表面むらに対する塗布性をさらに向上させるために、界面活性剤を配合することができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー

類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製）、メガファックF171、F173（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、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）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、本発明のレジスト下層膜形成組成物の全組成物100質量部当たり通常0.2質量部以下、好ましくは0.1質量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上の組み合わせで添加することもできる。

[0022] 上記ポリマー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、又は2種以上の組み合わせで使用される。

[0023] 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がレベリング性の向上に対して好ましい。

[0024] 本発明におけるリソグラフィ用レジスト下層膜の上層に塗布される電子線又はEUVレジストとしてはネガ型、ポジ型いずれも使用できる。酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を変化させる基を有するバインダーからなる化学増幅型レジスト、アルカリ可溶性バインダーと酸発生剤と酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を変化させる低分子化合物からなる化学増幅型レジスト、酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を変化させる基を有するバインダーと酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を変化させる低分子化合物からなる化学増幅型レジスト、電子線又はEUVによって分解してアルカリ溶解速度を変化させる基を有するバインダーからなる非化学増幅型レジスト、電子線又はEUVによって切断されアルカリ溶解速度を変化させる部位を有するバインダーからなる非化学増幅型レジストなどがある。

[0025] 本発明のレジスト下層膜形成組成物から形成したレジスト下層膜を有するポジ型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。

[0026] 本発明ではレジスト下層膜形成組成物を基板又は加工対象膜を有する基板上に塗布し、焼成することによりレジスト下層膜が形成される。

本発明では、転写パターンを形成する基板又は基板上の加工対象膜の上に、レジスト下層膜形成組成物を塗布し焼成してレジスト下層膜を形成し、その上に電子線又はEUVリソグラフィ用レジストを被覆し、このレジスト下層膜とレジストを被覆した基板に所定のマスクを通して電子線又はEUVを照射し、現像し、ドライエッチングにより基板又は基板上の加工対象膜上に画像を転写して集積回路素子を形成することにより半導体装置が製造される。

[0027] 本発明のレジスト下層膜形成組成物を適用する半導体デバイスは、基板上に、所望によりパターンを転写する加工対象膜と、レジスト下層膜と、レジストが順に形成された構成を有する。前記レジスト下層膜は、高分子化合物及び溶剤を含むレジスト下層膜形成組成物を前記パターンを転写する加工対象膜に塗布し、加熱処理されたものとする。このレジスト下層膜は、下地基板や電子線やEUVによって及ぼされる悪影響を低減することにより、ストレート形状の良好なレジストパターンを形成し、十分な電子線やEUV照射量に対するマージンを得ることができる。また、上記レジスト下層膜は、その上層に形成されるレジスト膜と比較して大きなドライエッチング速度を有し、ドライエッチング工程によって基板又は基板上の加工対象膜に容易にレジストパターンを転写することができる。

実施例

[0028] 合成例 1

2, 6-ナフタレンジカルボン酸 100.00 g、エピクロロヒドリン 1283.85 g、テトラメチルアンモニウムクロリド 2.20 g を混合して 90°C にて 4 時間攪拌して溶解し、さらに 4 時間反応させた。その後、65°C に温度を下げ、すりつぶした NaOH 粉 55.5 g を少しずつ系内に加え、15 分間攪拌した。白色沈殿物をろ過して除き、エピクロロヒドリン 500 g を加え、純水 500 g で分液洗浄後、有機層を硫酸ナトリウムで乾燥した。乾燥後、溶剤を減圧留去して濃縮し、析出した固体をろ別し、得られた固体をクロロホルム、ジエチルエーテルで洗浄し減圧乾燥して目的物である 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステルを得た。

[0029] 合成例 2

テレフタル酸ジグリシジルエステル（ナガセケムテックス製、製品名 EX711）25.00 g、イソフタル酸 14.33 g、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.98 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 161.24 g に溶解させた後、130°C で 4 時間反応させて高分子化合物の溶液を得た。得られた高分子化合物は GPC 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量 6,800 であった。

[0030] 合成例 3

合成例 1 で得られた 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル 25.00 g、5-ヒドロキシイソフタル酸 13.03 g、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.81 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 155.36 g に溶解させた後、130°C で 4 時間反応させて高分子化合物の溶液を得た。得られた高分子化合物は GPC 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量 6,800 であった。

[0031] 合成例 4

合成例 1 で得られた 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル 25.00 g、イソフタル酸 11.88 g、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.81 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 150

79 gに溶解させた後、130°Cで4時間反応させて高分子化合物の溶液を得た。得られた高分子化合物はGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量6,800であった。

[0032] <実施例1>

上記合成例3で得られた高分子化合物0.4 gを有する溶液2 gにテトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）製、商品名：パウダーリンク1174）0.1 gと5-スルホサリチル酸0.01 gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル35.3 g、及びシクロヘキサノン15.9 gに溶解させ溶液とした。その後、孔径0.10 μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、更に、孔径0.05 μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物溶液を調製した。

[0033] <実施例2>

上記合成例4で得られた高分子化合物0.4 gを有する溶液2 gにテトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）製、商品名：パウダーリンク1174）0.1 gと5-スルホサリチル酸0.01 gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル35.3 g、及びシクロヘキサノン15.9 gに溶解させ溶液とした。その後、孔径0.10 μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、更に、孔径0.05 μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物溶液を調製した。

[0034] <比較例1>

上記合成例2で得られた高分子化合物0.4 gを有する溶液2 gにテトラメトキシメチルグリコールウリル（日本サイテックインダストリーズ（株）製、商品名：パウダーリンク1174）0.1 gと5-スルホサリチル酸0.01 gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル35.3 g、及びシクロヘキサノン15.9 gに溶解させ溶液とした。その後、孔径0.10 μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、更に、孔径0

0.5 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物溶液を調製した。

[0035] [レジスト溶剤への溶出試験]

本発明の実施例1及び実施例2で調製したレジスト下層膜形成組成物溶液を、スピナーを用いてシリコンウェハー上に塗布（スピンコート）した。ホットプレート上で205°Cで1分間加熱し、レジスト下層膜（膜厚0.10 μm ）を形成した。このレジスト下層膜を、レジスト溶液の溶剤として用いられる乳酸エチル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルに浸漬した。このレジスト下層膜がその溶剤に不溶であることを確認した。

[0036] [レジストパターンの形成及び評価]

シリコンウェハー上に、本発明の実施例1及び実施例2、また比較例1で調製したレジスト下層膜形成組成物溶液をそれぞれスピンコートし、205°Cで1分間加熱することにより、レジスト下層膜を形成した。そのレジスト下層膜上に、電子線（EB）用ネガ型レジスト溶液（三菱ガス化学（株）製）をスピンコートし、110°Cで90秒間加熱を行い、EB描画装置（Eliionix社製、ELS-7500）を用い、所定の条件でEB照射した。露光後、110°Cで90秒間加熱（PEB）を行い、クーリングプレート上で室温まで冷却し、現像及びリンス処理をし、シリコンウェハー上にレジストパターンを形成した。評価は50 nm、40 nmのラインアンドスペースの形成の成否（良好に形成された場合を「良好」、形成されなかった場合を「不可」と記した。）、パターン上面からの観察によるパターンラインエッジラフネス（LER）の大小により行った。

また、比較例2としてレジスト下層膜を用いずに上記と同様のレジストパターンの形成を行った場合の試験を行った。

[表1]

表1

	50nm パターン形成	40nm パターン形成	50nmパターン LER(nm)	40nmパターン LER(nm)
実施例 1	良好	良好	2.4	2.4
実施例 2	良好	良好	2.4	2.4
比較例 1	良好	不可	3.0	—
比較例 2	不可	不可	—	—

[0037] (EUV露光試験)

シリコンウェハー上に、本発明の実施例1で調製したレジスト下層膜形成組成物溶液をスピコートし、205℃で1分間加熱することにより、レジスト下層膜を形成した。そのレジスト下層膜上に、EUV用レジスト溶液（メタクリレート樹脂系レジスト）をスピコートし加熱を行い、EUV露光装置（ASML社製EUV-ADT）を用い、 $NA=0.25$ 、 $\sigma=0.5$ の条件で露光した。露光後、PEB（露光後加熱）を行い、クーリングプレート上で室温まで冷却し、現像及びリンス処理を行い、シリコンウェハー上にレジストパターンを形成した。評価は30nmのラインアンドスペースの形成可否、パターン上面からの観察によるパターンラインエッジラフネス（LER）の大小により行った。30nmのラインアンドスペースが十分に形成された場合を「良好」、形成がなんとか可能である場合を「可」とした。また、形成された30nmのパターンの揺らぎの幅をnmで示した。

[0038] 比較例3としてレジスト下層膜を用いず、シリコン基板にHMDS（ヘキサメチルジシラザン）処理を施し、その上にEUV用レジスト溶液（メタクリレート樹脂系レジスト）をスピコートし加熱を行い、EUV露光装置（ASML社製EUV-ADT）を用い、 $NA=0.25$ 、 $\sigma=0.5$ の条件で露光し、露光後、PEB（露光後加熱）を行い、クーリングプレート上で室温まで冷却し、現像及びリンス処理を行い、シリコン基板上にレジストパターンを形成した。この基板を用いた場合も同様に試験を行った。

[表2]

表2

	30nmパターン形成	30nmパターンのLER(nm)
実施例 1	良好	3.7
比較例 3	可	4.5

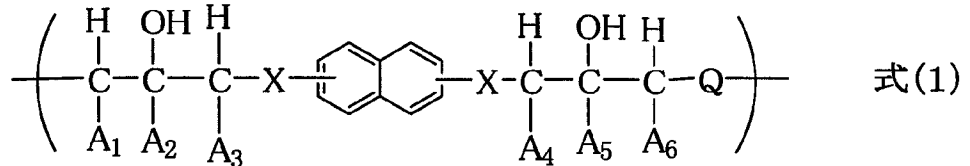
産業上の利用可能性

[0039] 本発明は、電子線やEUVリソグラフィーを用いたデバイス作製工程に用いられる、下地基板や電子線、EUVによって及ぼされる悪影響を低減し、良好なレジストパターンを得るのに有効な電子線又はEUVリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物、並びに該レジスト下層膜形成組成物を用いるレジストパターン形成法に関するものである。

請求の範囲

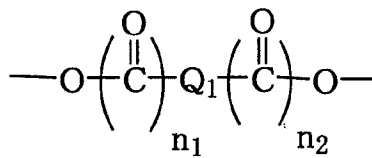
[請求項1] 下記式(1) :

[化1]

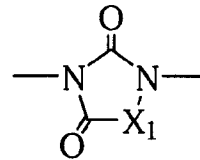


[式中、Xはエステル結合あるいはエーテル結合を表し、A₁、A₂、A₃、A₄、A₅、及びA₆は、それぞれ水素原子、メチル基又はエチル基を表し、Qは式(2)又は式(3) :

[化2]



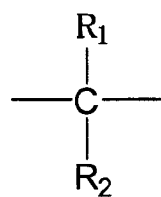
式(2)



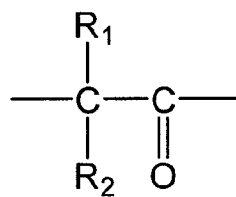
式(3)

[式中Q₁は炭素原子数1~10のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基、又はアントリレン基を表し、そして、前記フェニレン基、ナフチレン基、及びアントリレン基は、それぞれ、炭素原子数1~6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1~6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数1~6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよく、n₁及びn₂はそれぞれ0又は1の数を表し、X₁'は式(4)、(5)又は式(6) :

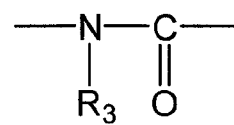
[化3]



(4)



(5)

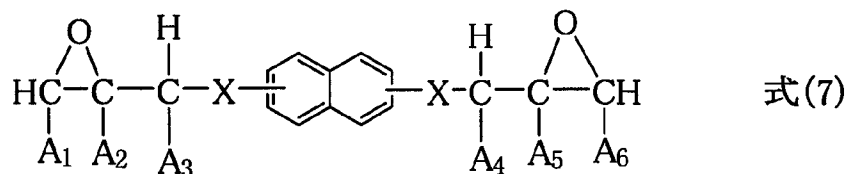


(6)

(式中 R_1 及び R_2 はそれぞれ、水素原子、炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数2~6のアルケニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、そして、前記ベンジル基及びフェニル基は、炭素原子数1~6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1~6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数1~6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよく、また、 R_1 と R_2 は互いに結合して炭素原子数3~6の環を形成していてもよく、 R_3 は炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数2~6のアルケニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、そして、前記ベンジル基及びフェニル基は、炭素原子数1~6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1~6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数1~6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。) で表される基を表す。} で表される基を表す。] で表される繰り返しの単位構造を有するポリマー及び溶剤を含む電子線又はEUVリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物。

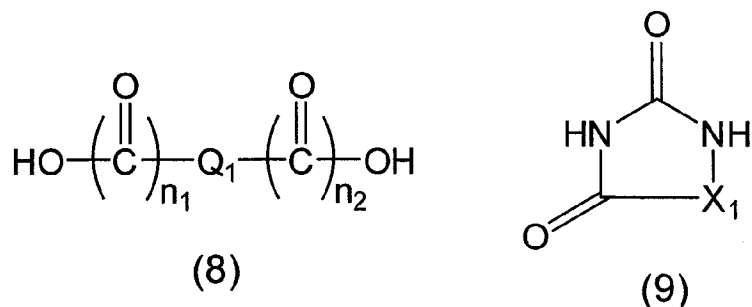
[請求項2] 前記ポリマーが式(7) :

[化4]



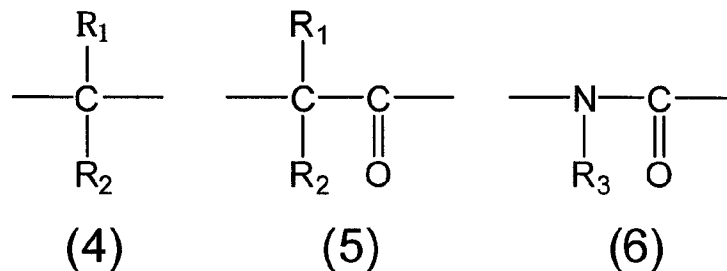
で表される化合物と、式(8)又は式(9) :

[化5]



で表される化合物との重付加反応により製造されるポリマー及び溶剤を含む電子線又はEUVリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物〔式中Xはエステル結合あるいはエーテル結合を表す。A₁、A₂、A₃、A₄、A₅、及びA₆は、それぞれ水素原子、メチル基又はエチル基を表し、Q₁は炭素原子数1～10のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基、又はアントリレン基を表し、そして、前記フェニレン基、ナフチレン基、及びアントリレン基は、それぞれ、炭素原子数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数1～6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよく、n₁及びn₂はそれぞれ0又は1の数を表し、X₁は式(4)、(5)又は式(6)：

[化6]

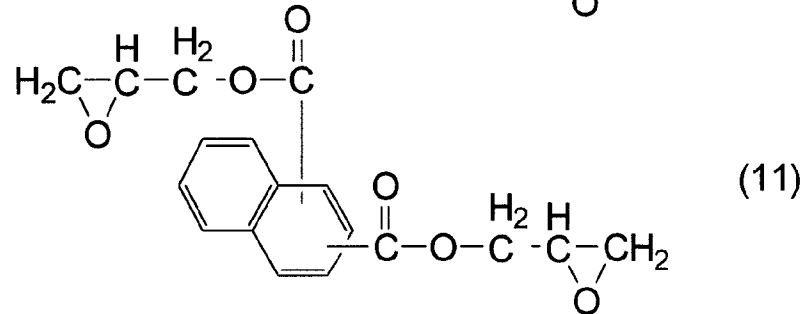
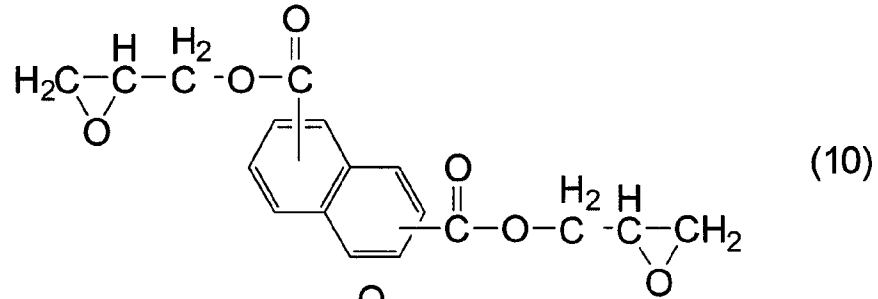


(式中R₁及びR₂はそれぞれ、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、そして、前記ベンジル基及びフェニル基は、炭素原子数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数1～6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよく、また、R₁とR₂は互いに結合して炭素原子数3～6の環を形成していてもよく、R₃は炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、そして、前記ベンジル基及びフェニル基は、炭素原子数1～6のアルキル基、ハロゲン原子

、炭素原子数 1～6 のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数 1～6 のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。) で表される基を表す。]

[請求項3] 式 (7) で表される化合物が、式 (10) 又は式 (11) :

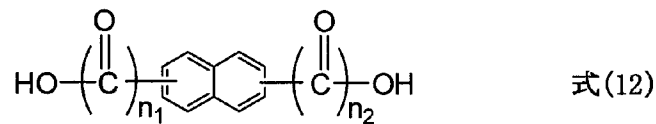
[化7]



で表される化合物である請求項 2 に記載の電子線又は E U V リソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物。

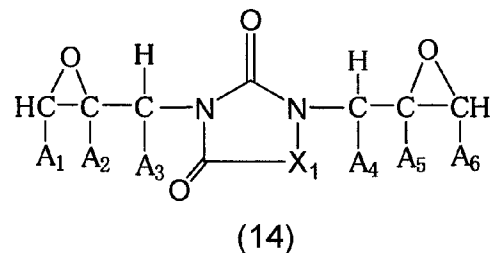
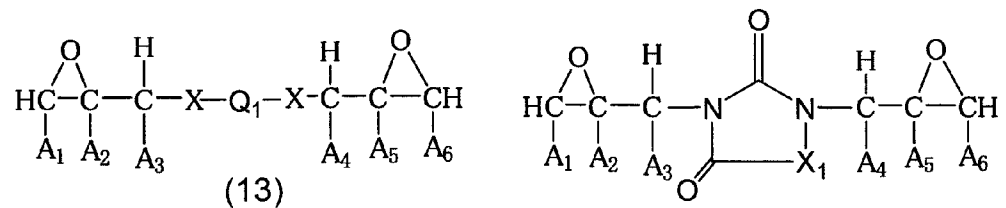
[請求項4] 前記ポリマーが式 (12) :

[化8]



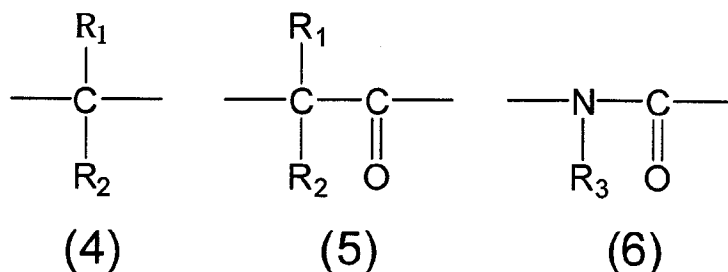
で表される化合物と、式 (13) 又は式 (14) :

[化9]



で表される化合物との重付加反応により製造されるポリマー及び溶剤を含む電子線又はEUVリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物〔式中Xはエステル結合あるいはエーテル結合を表し、 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 、及び A_6 は、それぞれ水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 Q_1 は炭素原子数1～10のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基、又はアントリレン基を表し、そして、前記フェニレン基、ナフチレン基、及びアントリレン基は、それぞれ、炭素原子数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数1～6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよく、 n_1 及び n_2 はそれぞれ0又は1の数を表し、 X_1 は式(4)、(5)又は式(6)：

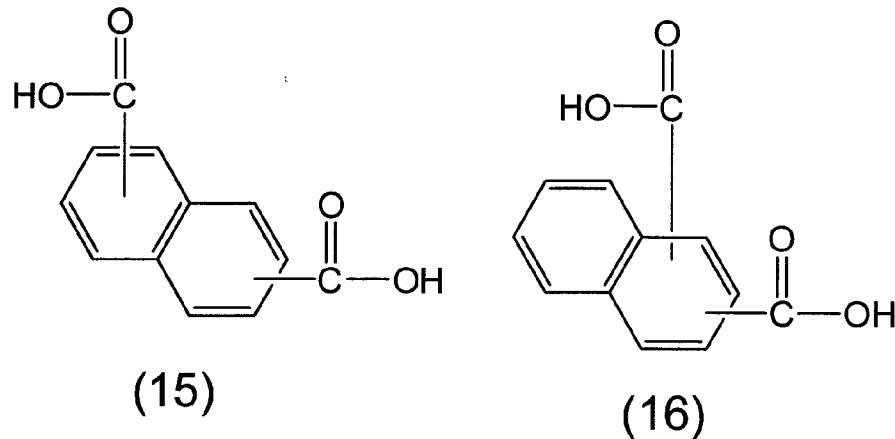
[化10]



(式中 R_1 及び R_2 はそれぞれ、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、そして、前記ベンジル基及びフェニル基は、炭素原子数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数1～6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよく、また、 R_1 と R_2 は互いに結合して炭素原子数3～6の環を形成していてもよく、 R_3 は炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、ベンジル基又はフェニル基を表し、そして、前記ベンジル基及びフェニル基は、炭素原子数1～6のアルキル基、ハロゲン原子

、炭素原子数 1～6 のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、及び炭素原子数 1～6 のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されているもよい。) で表される基を表す。]

[請求項5] 式 (12) で表される化合物が、式 (15) 又は式 (16) :
[化11]



で表される化合物である請求項 4 に記載の電子線又は E U V リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。

[請求項6] さらに、架橋性化合物を含む、請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の電子線又は E U V リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。

[請求項7] 前記架橋性化合物がメチロール基又はアルコキシメチル基で置換された窒素原子を二つ乃至四つ有する含窒素化合物である、請求項 6 に記載の電子線又は E U V リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。

[請求項8] さらに、酸化合物を含む、請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項に記載の電子線又は E U V リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。

[請求項9] 前記酸化合物がスルホン酸化合物である請求項 8 に記載の電子線又は E U V リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。

[請求項10] 前記酸化合物がヨードニウム塩系酸発生剤、又はスルホニウム塩系酸発生剤とスルホン酸化合物との組み合わせである請求項 9 に記載の電子線又は E U V リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。

[請求項11] 請求項 1 乃至請求項 11 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の上に塗布し焼成してレジスト下層膜を形成する工程、前記レジスト下層膜上にフォトリジスト層を形成する工程、前記レジスト下層膜と前記フォトリジスト層で被覆された半導体基板を露光する工程、露光後にフォトリジスト層を現像する工程、を含む半導体装置の製造に用いるフォトリジストパターンの形成方法。

[請求項12] 前記露光が電子線、又はEUV（波長13.5nm）により行われる請求項11に記載のフォトリジストパターンの形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/072237

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/11(2006.01) i, C08G59/40(2006.01) i, H01L21/027(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/11

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-345027 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 03 December 2003 (03.12.2003), claims; paragraphs [0012], [0032]; examples (Family: none)	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“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
21 December, 2010 (21.12.10)

Date of mailing of the international search report
11 January, 2011 (11.01.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G03F7/11(2006.01)i, C08G59/40(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G03F7/11

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2003-345027 A (日産化学工業株式会社) 2003. 12. 03, 【特許請求の範囲】, 【0012】, 【0032】, 実施例 (ファミリーなし)	1-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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 21. 12. 2010	国際調査報告の発送日 11. 01. 2011
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 石附 直弥 電話番号 03-3581-1101 内線 3231