

(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
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/159358 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 163/00 (2006.01) *G03F 7/11* (2006.01)
C08F 299/02 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
C08G 59/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/060942
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 1 日(01.04.2016)
- (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 2015-076534 2015 年 4 月 3 日(03.04.2015) 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: 坂本 力丸(SAKAMOTO, Rikimaru); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 遠藤 貴文(ENDO, Takafumi); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 畑中 真(HATANAKA, Tadashi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (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).

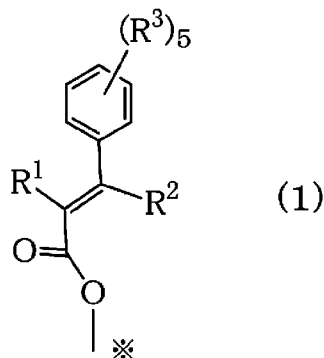
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, 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, 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))

(54) Title: PHOTOCROSSLINKABLE GROUP-CONTAINING COMPOSITION FOR COATING STEPPED SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 光架橋基を有する段差基板被覆組成物



(57) Abstract: A composition for coating a stepped substrate to be used for forming a flat film, said film being capable of forming a coating film that has excellent pattern-filling properties and is free from degassing and heat shrinkage, on the substrate, which comprises compound (C) that has a partial structure represented by formula (1) in its molecule and a solvent. In formula (1): R¹ and R² independently represent a hydrogen atom, an alkyl group having 1-10 carbon atoms or an aryl group having 6-40 carbon atoms; five R³'s independently represent a hydrogen atom, a hydroxy group, an alkoxy group having 1-10 carbon atoms, an alkyl group having 1-10 carbon atoms, a nitro group or a halogen atom; and * represents a binding site to the compound.

(57) 要約: パターンへの充填性が高く、脱ガスや熱収縮が発生しない塗膜形成が可能な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であって、式(1): (式(1)中、R¹及びR²はそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、又は炭素原子数6乃至40のアリール基を示し、5つのR³はそれぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基、炭素原子数1乃至10のアルキル基、ニトロ基、又はハロゲン原子を示し、※は化合物との結合箇所を示す。)で表される部分構造を分子内に有する化合物(C)及び溶剤を含む段差基板被覆組成物。



WO 2016/159358 A1

明 細 書

発明の名称：光架橋基を有する段差基板被覆組成物

技術分野

[0001] 本発明は、段差を有する基板を光架橋によって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、露光する光の波長を短波長化する必要がある。

[0003] ところが、露光する光の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。

これまでも平坦化膜、例えばレジスト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。

[0004] 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）。

[0005] 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）。

[0006] また、光架橋系のレジスト下層膜ではないが、不飽和結合を主鎖又は側鎖

に有するレジスト下層膜が開示されている（特許文献4、5参照）

先行技術文献

特許文献

[0007] 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WO2009/008446

特許文献5：特表2004-533637

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 従来の光架橋材料、例えばヒドロキシ基等の熱架橋形成官能基を有するポリマーと架橋剤と酸触媒（酸発生剤）とを含むレジスト下層膜形成組成物では、基板上に形成されたパターン（例えば、ホールやトレンチ構造）に充填するために加熱した時、架橋反応が進行し粘度上昇が生じるので、パターンへの不十分な充填性が問題になる。さらに脱ガスによる熱収縮が発生するために良好でない平坦化性が問題になる。

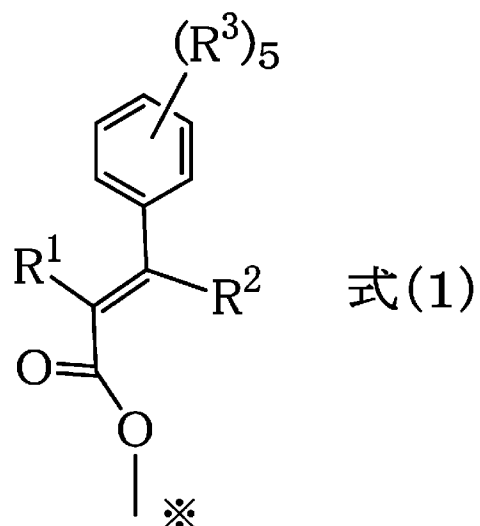
[0009] また、エポキシ基、ビニル基等のカチオン重合可能な反応性基を有するポリマーと酸発生剤とを含むレジスト下層膜形成組成物では、光照射と加熱が行われる。その際にやはり脱ガスによる熱収縮が発生するために良好でない平坦化性が問題になる。

[0010] 本発明はパターンへの充填性が高く、脱ガスや熱収縮が発生しない塗膜形成が可能な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を提供する。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は第1観点として、式（1）：

[化1]



(式(1)中、R¹及びR²はそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、又は炭素原子数6乃至40のアリール基を示し、5つのR³はそれぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基、炭素原子数1乃至10のアルキル基、ニトロ基、又はハロゲン原子を示し、※は化合物との結合箇所を示す。)

で表される部分構造を分子内に有する化合物(C)及び溶剤を含む段差基板被覆組成物、

第2観点として、上記化合物(C)が、エポキシ基含有化合物(A)と式(1)で表される部分構造を有する桂皮酸(B)との反応生成物である第1観点到記載の段差基板被覆組成物、

第3観点として、上記化合物(C)が、上記エポキシ基含有化合物(A)のエポキシ基と式(1)で表される部分構造を有する桂皮酸(B)とのモル比1:1乃至4:1からなる反応生成物である第2観点到記載の段差基板被覆組成物、

第4観点として、エポキシ基含有化合物(A)はエポキシ基含有ベンゼン若しくはエポキシ基含有ベンゼン縮合環式化合物、エポキシ基含有脂肪族ポリエーテル、エポキシ基含有ノボラックポリマー、エポキシ基含有脂環式炭化水素のポリエーテル、又はエポキシ基含有ポリエステルである第2観点又は

第3観点に記載の段差基板被覆組成物、

第5観点として、段差基板被覆組成物が、半導体装置製造のリソグラフィー工程においてレジスト下層膜形成組成物として用いられる組成物である第1観点乃至第4観点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、段差を有する基板上に第1観点乃至第5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）、及び塗布された該基板を露光する工程（ii）を含む被覆基板の製造方法、

第7観点として、工程（i）は、前記基板上に段差基板被覆組成物を塗布した後、塗布された該基板を70乃至400℃の温度で、10秒乃至5分間加熱する（ia）工程をさらに有する第6観点に記載の製造方法、

第8観点として、工程（ii）において露光する光の波長が250nm乃至350nmである第6観点又は第7観点に記載の製造方法、

第9観点として、工程（ii）において露光量が500mJ/cm²乃至1500mJ/cm²である第6観点乃至第8観点のいずれか一つに記載の製造方法、

第10観点として、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）のパターンエリアを有し、パターンのアスペクト比が0.1乃至10である第6観点乃至第9観点のいずれか一つに記載の製造方法、

第11観点として、オープンエリアとパターンエリアとのBias（塗布段差）が1乃至50nmである被覆基板を製造する第6観点乃至第10観点のいずれか一つに記載の製造方法、

第12観点として、段差を有する基板上に第1観点乃至第5観点のいずれか一つに記載の段差基板被覆組成物より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13観点として、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）のパターンエリアを有し、パターンのアスペクト比が0.1乃至10である第12観点記載の製造方法、

第14観点として、段差基板被覆組成物より下層膜を形成する工程が、段差を有する基板上に第1観点乃至第5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）、及び塗布された該基板を露光する工程（ii）を含む第12観点又は第13観点に記載の製造方法、

第15観点として、工程（i）は、前記基板上に段差基板被覆組成物を塗布した後、塗布された該基板を70乃至400℃の温度で、10秒乃至5分間加熱する（ia）工程をさらに有する第14観点に記載の製造方法、

第16観点として、工程（ii）において露光する光の波長が250nm乃至350nmである第14観点又は第15観点に記載の製造方法、

第17観点として、工程（ii）において露光量が500mJ/cm²乃至1500mJ/cm²である第14観点乃至第16観点のいずれか一つに記載の製造方法、

第18観点として、段差基板被覆組成物より形成された下層膜は、オープンエリアとパターンエリアとのBiasが1乃至50nmである塗布段差を有する第12観点乃至17観点に記載の製造方法、

第19観点として、段差を有する基板上に第1観点乃至第5観点のいずれか一つに記載の段差基板被覆組成物より下層膜を形成する工程、その上にハードマスクを形成する工程、更にその上にレジスト膜を形成する工程、光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、形成されたレジストパターンによりハードマスクをエッチングする工程、パターン化されたハードマスクにより該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20観点として、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）のパターンエリアを有し、パターンのアスペクト比が0.1乃至10である第19観点の製造方法、

第21観点として、段差基板被覆組成物より下層膜を形成する工程が、段差を有する基板上に第1観点乃至第5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)、及び塗布された該基板を露光する工程(ii)を含む第19観点又は第20観点に記載の製造方法、

第22観点として、工程(i)は、前記基板上に段差基板被覆組成物を塗布した後、塗布された該基板を70乃至400℃の温度で、10秒乃至5分間加熱する(ia)工程をさらに有する第21観点に記載の製造方法、

第23観点として、工程(ii)において露光する光の波長が250nm乃至350nmである第21観点又は第22観点に記載の製造方法、

第24観点として、工程(ii)において露光量が500mJ/cm²乃至1500mJ/cm²である第21観点乃至第23観点のいずれか一つに記載の製造方法、

第25観点として、段差基板被覆組成物より形成された下層膜は、オープンエリアとパターンエリアとのBiasが1乃至50nmである塗布段差を有する第19観点乃至第24観点のいずれか一つに記載の製造方法、

発明の効果

[0012] 本発明の段差基板組成物は、基板上に塗布することにより、場合により更に加熱によるリフローによりパターンに充填されるが、その際、該段差基板組成物は熱架橋部位や酸触媒を有さないため工程において、該組成物の粘度上昇がなく、基板上的オープンエリア（非パターンエリア）や、DENCE（密）及びISO（粗）のパターンエリアを問わず、平坦な膜を形成することができる。本発明の段差基板組成物では、成分として含む桂皮酸に由来する不飽和結合同士の光反応によるシクロブタン環形成が起こり膜に架橋構造が形成される。すなわち、本発明の段差基板被覆組成物は架橋剤や酸触媒を含まないが、該段差基板被覆組成物を塗布して形成された段差基板被覆膜（平坦化膜）は桂皮酸に由来する二重結合同士の光二量化反応により形成するシクロブタン環が架橋することによって得られる。

[0013] このため、本発明の段差基板被覆組成物からの段差基板被覆膜（平坦化膜

）形成においては、熱リフロー時に架橋剤と酸触媒による架橋反応を生じず、その後の光架橋は脱ガスを伴わない光二量化反応であるため熱収縮は生じない。従って本発明の段差基板被覆組成物によってパターンへの充填性と、充填後の平坦化性が同時に満たされ、優れた平坦化膜を形成することが可能となった。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明は式（１）で表される部分構造を分子内に有する化合物（Ｃ）及び溶剤を含む段差基板被覆組成物である。

式（１）中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数１乃至１０のアルキル基、又は炭素原子数６乃至４０のアリール基を示し、 R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数１乃至１０のアルコキシ基、炭素原子数１乃至１０のアルキル基、ニトロ基、又はハロゲン原子を示し、※は化合物との結合箇所を示す。

[0015] 上記段差基板被覆組成物は必要に応じて界面活性剤等の添加剤を含むことができる。

[0016] この組成物の固形分は０．１乃至７０質量％、又は０．１乃至６０質量％、又は０．２乃至３０質量％、又は０．３乃至１５質量％である。固形分は段差基板被覆組成物から溶剤を除いた全成分の含有割合である。固形分中に上記化合物（Ｃ）を１乃至１００質量％、または１乃至９９．９質量％、または５０乃至９９．９質量％、または５０乃至９５質量％、または５０乃至９０質量％の割合で含有することができる。

[0017] 本発明に用いられる化合物（Ｃ）は、平均分子量が６００乃至１０００００、又は６００乃至２０００００、又は１５００乃至１５０００である。

[0018] 化合物（Ｃ）は、式（１）で表される部分構造を分子内に有するので、分子間又は分子内において不飽和二重結合の光二量化反応が起こってシクロブタン環が生成し、その結果架橋構造を形成することができる。ここで、式（１）で表される部分構造を分子内に少なくとも２個有することもでき、また分子内に複数個（例えば１乃至数十個）有することもできる。

[0019] 上記炭素原子数 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。

[0020] 上記炭素原子数6乃至40のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニレン基、フルオレン基、ナフチル基、アントリル基、ピレン基、カルバゾール基等が挙げられる。

[0021] 上記炭素原子数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。

[0022] 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。

[0023] 上記化合物(C)は、エポキシ基含有化合物(A)と式(1)で表される部分構造を有する桂皮酸(B)との反応によって合成することができる。化合物(C)はエポキシ基含有化合物(A)の形態により低分子乃至ポリマーとして用いることができる。

上記反応はエポキシ基含有化合物(A)と式(1)で表される部分構造を有

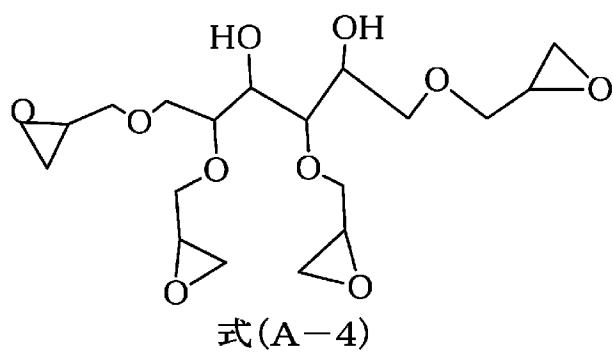
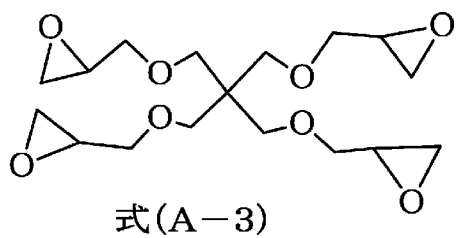
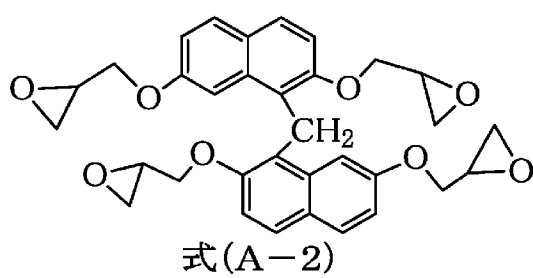
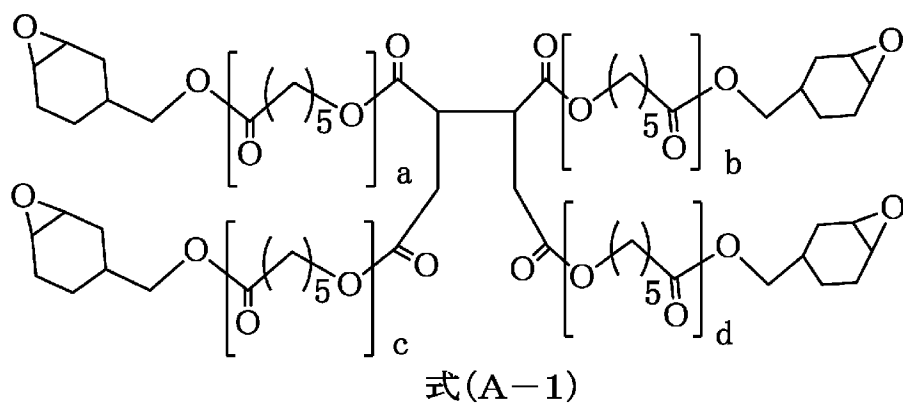
する桂皮酸（B）とを、触媒（例えば、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド等）および、溶剤（例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等）の存在下、窒素雰囲気中で1乃至30時間還流させ、化合物（C）を得ることができる。また、反応中に生じる不飽和二重結合の重合を抑制するために、さらに重合禁止剤（例えば、ヒドロキノン等）を用いることができる。

上記方法では、上記エポキシ基含有化合物（A）のエポキシ基と式（1）で表される部分構造を有する桂皮酸（B）とをモル比として1：1乃至4：1、又は1：1乃至2：1、又は1：1乃至1.5：1の割合で反応させることができる。上記エポキシ基含有化合物（A）のエポキシ基と式（1）で表される部分構造を有する桂皮酸（B）とをモル比として1：1で反応させ、エポキシ基がすべて式（1）で表される単位構造を含む桂皮酸誘導体に変換した化合物（C）を得ることが好ましい。

[0024] 本発明に用いられるエポキシ基含有化合物（A）はエポキシ基含有ベンゼン若しくはエポキシ基含有ベンゼン縮合環式化合物、エポキシ基含有脂肪族ポリエーテル、エポキシ基含有ノボラックポリマー、エポキシ基含有脂環式炭化水素のポリエーテル、エポキシ基含有ポリエステル等が挙げられる。これらは市販品として入手可能であり、例えば以下に例示することができる。

[0025]

[化2]



[0026]

て入手することができる。

上記式（A－4）はナガセケムテック（株）製、商品名EX－611として入手することができる。

上記式（A－5）はナガセケムテック（株）製、商品名EX－521として入手することができる。

上記式（A－6）は旭有機材工業（株）製、商品名TEP－Gとして入手することができる。

上記式（A－7）は旭化成エポキシ（株）製、商品名ECN－1229として入手することができる。

[0028] 上記式（A－8）は日本化薬（株）製、商品名EPPN－201として入手することができる。

上記式（A－9）は日本化薬（株）製、商品名NC－2000Lとして入手することができる。

上記式（A－10）は日本化薬（株）製、商品名EPPN－501Hとして入手することができる。

上記式（A－11）は日本化薬（株）製、商品名NC－3000Lとして入手することができる。

上記式（A－12）は日本化薬（株）製、商品名NC－7000Lとして入手することができる。

上記式（A－13）は日本化薬（株）製、商品名NC－7300Lとして入手することができる。

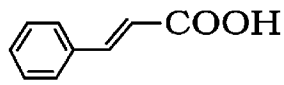
上記式（A－14）は（株）ダイセル製、商品名EHPE－3150として入手することができる。

[0029] その他のエポキシ樹脂として、例えばDIC（株）製の商品名EPICLONHP－5000、DIC（株）製の商品名EPICLONHP－6000、DIC（株）製の商品名EPICLONHP－7200H等として入手することができる。

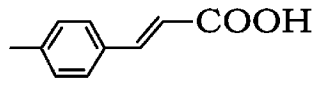
[0030] 本発明に用いられる式（1）で表される部分構造を有する桂皮酸（B）は

例えば以下に例示することができる。これらは試薬として入手可能である。

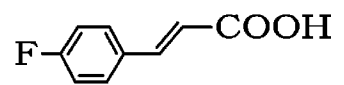
[化4]



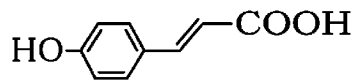
式(B-1)



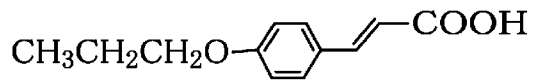
式(B-2)



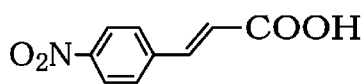
式(B-3)



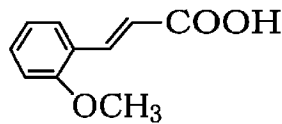
式(B-4)



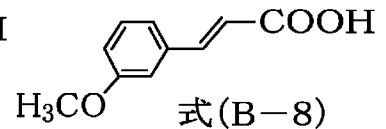
式(B-5)



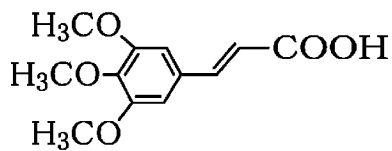
式(B-6)



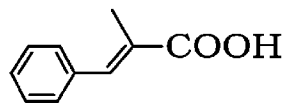
式(B-7)



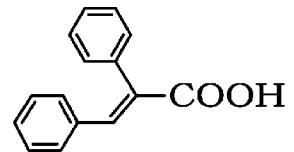
式(B-8)



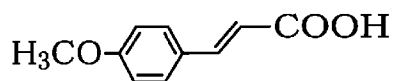
式(B-9)



式(B-10)



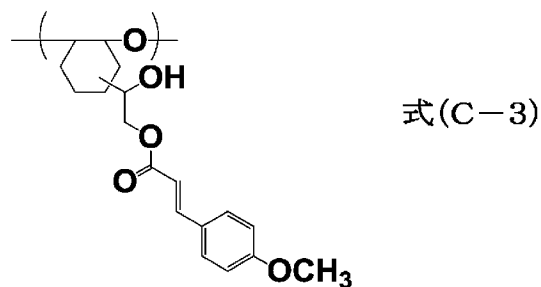
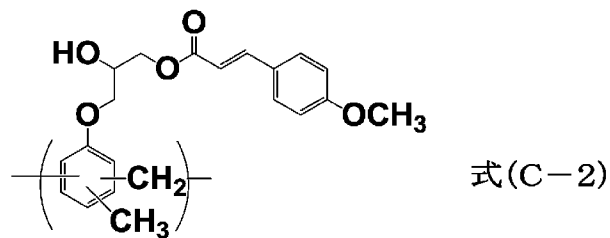
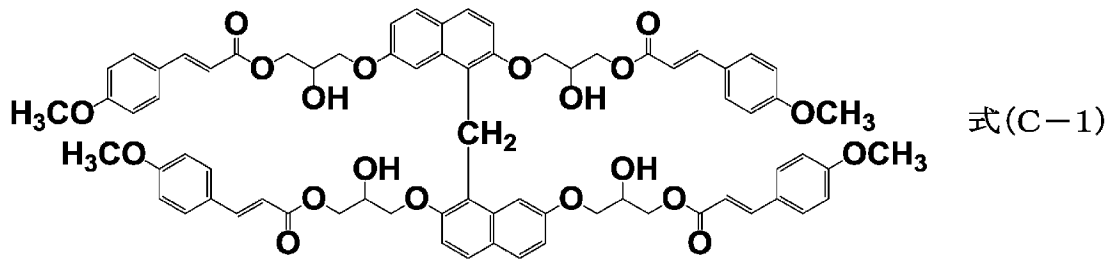
式(B-11)



式(B-12)

[0031] 本発明に用いられる式(1)で表される部分構造を分子内に少なくとも2個有する化合物(C)は以下に例示することができる。

[化5]



[0032] 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ノ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、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%である。

[0033] 本発明で化合物（C）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、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、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。

[0034] 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、好ましくは

ベーク（加熱）し、露光して被膜を作成する。即ち、段差を有する基板上に本発明の段差基板被覆組成物を塗布する工程（i）、及び塗布された基板を露光する工程（i i）を含む方法により被覆基板が製造される。

[0035] スピナーを用いて塗布する場合、例えば回転数100乃至5000、10乃至180秒間の条件で塗布することができる。

[0036] 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）のパターンエリアを有し、パターンのアスペクト比が0.1乃至10であるものを用いることができる。

[0037] 上記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と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）は数十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。

[0038] ここで、段差基板被覆膜（平坦化膜）の膜厚としては0.01乃至3.0 μ mが好ましい。また上記工程（i）後、工程（i a）として、塗布後に塗布された基板を加熱する工程を有することができ、その加熱条件は70乃至400℃、又は100乃至250℃で10秒乃至5分間、又は30秒乃至2分間である。この加熱により段差基板被覆組成物がリフローして平坦な段差基板被覆膜（平坦化膜）が形成される。

[0039] 工程（i i）における露光する光は、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。また、露光する光の波長は250nm乃至350nmの紫外光を用いることができ、そして313nm、

320nmの波長を好ましく用いることができる。

[0040] この露光により段差基板被覆膜（平坦化膜）の架橋が行われる。工程（i）における露光量は 500 mJ/cm^2 乃至 1500 mJ/cm^2 とすることができる。この範囲の露光量により化合物（C）において光二量化反応が生じ、架橋が形成され、溶剤耐性を生じるものである。

[0041] この様に形成された段差基板被覆膜（平坦化膜）において、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、1乃至50nm、又は1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15乃至20nm程度であり、オープンエリアとISOエリアのBiasは1乃至10nm程度である。

[0042] 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しおよび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、上記段差基板被覆膜（平坦化膜）はレジスト下層膜となり、すなわち段差基板被覆組成物はリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物でもある。本発明によるレジスト下層膜形成組成物は上述した工程（i）及び（ii）ならびに工程（ia）に従って、例えば上記の塗布後加熱、露光する光、露光量の条件でレジスト下層膜を形成でき、同様のBias（塗布段差）を有するレジスト下層膜を形成することができる。

[0043] 次いで形成した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。

[0044] 上記フォトリソグの露光する光は、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。光照射の方法は、レジスト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、露光量は1乃至2000mJ/cm²、または10乃至1500mJ/cm²、または50乃至1000mJ/cm²とすることができる。

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。

[0045] 本発明によるリソグラフィー用レジスト下層膜組成物を使用して形成したレジスト下層膜上の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当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4級アンモニウム塩、さらに好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド及びコリンである。

[0046] 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。

[0047] 本発明では、半導体基板上に本発明のレジスト下層膜形成組成物(段差基板被覆組成物)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、光又は電子線照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、形成されたレジストパターンにより該レジスト下層膜をエッチングする工程、及びパターン化されたレジスト下層膜により半導体基板を加工する工程を経て半導体装置を製造することができる。

[0048] 今後、レジストパターンの微細化が進行すると、解像度の問題やレジストパターンが現像後に倒れるという問題が生じ、レジストの薄膜化が望まれてくる。そのため、基板加工に十分なレジストパターン膜厚を得ることが難しく、レジストパターンだけではなく、レジストと加工する半導体基板との間に作成されるレジスト下層膜にも基板加工時のマスクとしての機能を持たせるプロセスが必要になってきた。このようなプロセス用のレジスト下層膜として従来の高エッチレート性レジスト下層膜とは異なり、レジストに近いドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜、レジストに比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜や半導体基板に比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜が要求されるようになってきている。また、このようなレジスト下層膜には反射防止能を付与することも可能であり、従来の反射防止膜の機能を併せ持つことができる。

[0049] 一方、微細なレジストパターンを得るために、レジスト下層膜ドライエッチング時にレジストパターンとレジスト下層膜をレジスト現像時のパターン幅より細くするプロセスも使用され始めている。このようなプロセス用のレジスト下層膜として従来の高エッチレート性反射防止膜とは異なり、レジストに近いドライエッチング速度の選択比を持つレジスト下層膜が要求されるようになってきている。また、このようなレジスト下層膜には反射防止能を付与することも可能であり、従来の反射防止膜の機能を併せ持つことができる。

[0050] 本発明では基板上に本発明のレジスト下層膜を成膜した後、レジスト下層膜上に直接、または必要に応じて1層乃至数層の塗膜材料をレジスト下層膜上に成膜した後、レジストを塗布することができる。これによりレジストのパ

ターン幅が狭くなり、パターン倒れを防ぐ為にレジストを薄く被覆した場合でも、適切なエッチングガスを選択することにより基板の加工が可能になる。

[0051] 即ち、半導体基板上に本発明のレジスト下層膜形成組成物(段差基板被覆組成物)よりレジスト下層膜を形成する工程、その上にケイ素成分等を含有する塗膜材料によるハードマスク又は蒸着によるハードマスク(例えば、窒化酸化ケイ素)を形成する工程、更にその上にレジスト膜を形成する工程、光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、形成されたレジストパターンによりハードマスクをハロゲン系ガスでエッチングする工程、パターン化されたハードマスクにより該レジスト下層膜を酸素系ガス又は水素系ガスでエッチングする工程、及びパターン化されたレジスト下層膜によりハロゲン系ガスで半導体基板を加工する工程を経て半導体装置を製造することができる。

[0052] 本発明によるリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物は、反射防止膜としての効果を考慮した場合、光吸収部位が骨格に取りこまれているため、加熱乾燥時にフォトレジスト中への拡散物がなく、また、光吸収部位は十分に大きな吸光性能を有しているため反射光防止効果が高い。

[0053] 本発明によるリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物は、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。

[0054] さらに、本発明によるリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物は、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

[0055] <合成例 1>

エポキシ基含有ベンゼン縮合環式化合物 E P I C L O N H P - 4 7 0 0

(商品名、エポキシ価：165 g/e q.、DIC (株) 製、式 (A-2)) 7.50 g、4-メトキシ桂皮酸 8.10 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド 0.42 g、ヒドロキノン 0.03 g にプロピレングリコールモノメチルエーテル 37.44 g を加え、窒素雰囲気下に 17 時間加熱還流した。得られたポリマー溶液に陽イオン交換樹脂 (製品名：ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマチテクノス (株)) 16 g、陰イオン交換樹脂 (製品名：アンバーライト〔登録商標〕15JWET、オルガノ (株)) 16 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 (C) 溶液が得られた。得られた化合物 (C) は式 (C-1) に相当し、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 1700 であった。

[0056] <合成例 2>

エポキシ基含有ノボラックポリマー ECN1229 (商品名、エポキシ価：218 g/e q.、旭化成エポキシ (株) 製、式 (A-7)) 7.50 g、4-メトキシ桂皮酸 6.14 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド 0.32 g、ヒドロキノン 0.02 g にプロピレングリコールモノメチルエーテル 32.61 g を加え、窒素雰囲気下、13 時間加熱還流した。得られたポリマー溶液に陽イオン交換樹脂 (製品名：ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマチテクノス (株)) 14 g、陰イオン交換樹脂 (製品名：アンバーライト〔登録商標〕15JWET、オルガノ (株)) 14 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 (C) 溶液が得られた。得られた化合物 (C) は式 (C-2) に相当し、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 6000 であった。

[0057] <合成例 3>

エポキシ基含有脂環式炭化水素のポリエーテル EHPE-3150 (商品名、エポキシ価：173 g/e q.、(株) ダイセル製、式 (A-14)) 5.00 g、4-メトキシ桂皮酸 5.15 g、エチルトリフェニルホスホニ

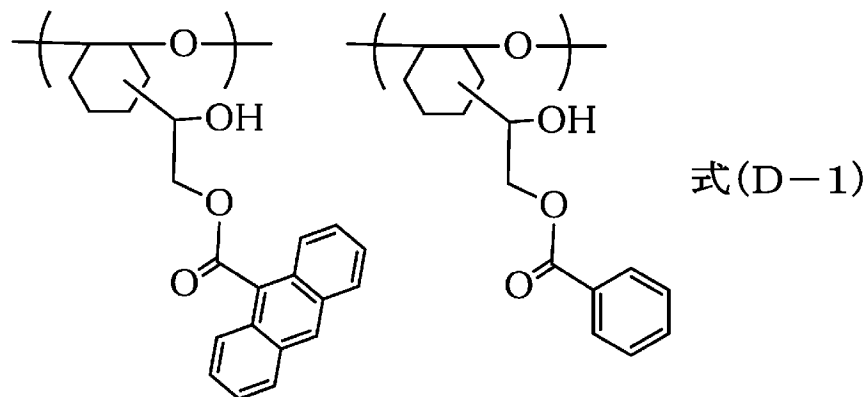
ウムブロマイド 0.64 g、ヒドロキノン 0.02 g にプロピレングリコールモノメチルエーテル 7.56 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 17.65 g を加え、窒素雰囲気下、13 時間加熱還流した。得られたポリマー溶液に陽イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマチテクノス（株））19 g、陰イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕15JWET、オルガノ（株））19 g を加えて、室温で4 時間イオン交換処理した。イオン交換樹脂を分離後、化合物（C）溶液が得られた。得られた化合物（C）は式（C-3）に相当し、GPC によりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 4200 であった。

[0058] <比較合成例 1>

エポキシ基含有脂環式炭化水素のポリエーテル（商品名：EHPE-3150、エポキシ価：179 g/eq.、（株）ダイセル製、式（A-14））5.00 g、9-アントラセンカルボン酸 3.11 g、安息香酸 2.09 g、エチルトリフェニルホスホニウムブロマイド 0.62 g にプロピレングリコールモノメチルエーテル 7.57 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 17.67 g を加え、窒素雰囲気下、13 時間加熱還流した。得られたポリマー溶液に陽イオン交換樹脂（製品名：ダウエックス〔登録商標〕550A、ムロマチテクノス（株））16 g、陰イオン交換樹脂（製品名：アンバーライト〔登録商標〕15JWET、オルガノ（株））16 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、化合物溶液が得られた。得られた化合物は式（D-1）に相当し、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 4700 であった。

[0059]

[化6]



[0060] <製造例 1>

合成例 1 で得た樹脂溶液（固形分は 26.80 質量%）2.61 g に界面活性剤（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）0.001 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 4.60 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 2.79 g を加え段差基板被覆組成物の溶液を調製した。

[0061] <製造例 2>

合成例 2 で得た樹脂溶液（固形分は 26.09 質量%）2.68 g に界面活性剤（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）0.001 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 4.53 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 2.79 g を加え段差基板被覆組成物の溶液を調製した。

[0062] <製造例 3>

合成例 3 で得た樹脂溶液（固形分は 23.11 質量%）3.03 g に界面活性剤（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）0.001 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 4.18 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 2.79 g を加え段差基板被覆組成物の溶液を調製した。

[0063] <比較製造例 1>

比較合成例 1 で得た樹脂溶液（固形分は 23.17 質量%）5.15 g にテ

トラメトキシメチルグリコールウリル（製品名：POWDERLINK〔登録商標〕1174、日本サイテックインダストリーズ（株）製）0.30g、ピリジウムｐ－トルエンスルホナート0.01g、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）0.001g、プロピレングリコールモノメチルエーテル11.76g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート2.78gを加え段差基板被覆組成物の溶液を調製した。

[0064] 〔光硬化性試験〕

実施例1乃至実施例3として、製造例1乃至製造例3で調製された段差基板被覆組成物を、それぞれスピナーを用いてシリコンウェハー上に塗布（スピンコート）した。ホットプレート上で215℃で1分間加熱し、膜厚0.20μmの被膜（レジスト下層膜）を形成した。この段差基板被覆膜をアイグラフィックス（株）製、紫外線照射装置（超高圧水銀ランプ1kW、313nmの照度20.5mW/cm²）を用いて、500mJ/cm²の紫外線照射を行い、紫外線照射有無での溶剤剥離性を確認した。溶剤剥離性は紫外線照射後の塗布膜に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の混合溶剤を1分間浸漬し、スピンドライ後に100℃で1分間ベークし、膜厚を測定した。

比較例1乃至比較例3として、製造例1乃至製造例3で得られた段差基板被覆組成物をそれぞれ上記と同様にシリコンウェハー上にスピンコートして加熱し、その後の光照射を行うことなく、上記の溶剤剥離性試験をした結果を表1示す。表1において初期膜厚とは溶剤剥離試験前の膜厚を示す。

[0065]

[表1]

表 1

	初期膜厚 (nm)	溶剤剥離後の膜厚 (nm)
実施例 1	195.5	194.8
実施例 2	196.6	195.0
実施例 3	196.6	195.0
比較例 1	199.9	8.3
比較例 2	200.4	9.0
比較例 3	200.1	8.8

上記結果から、実施例 1 乃至実施例 3 は紫外線照射前の 215℃加熱で硬化したのではなく、紫外線照射により硬化したことが確認された。

[0066] 実施例 4 乃至実施例 6 として、製造例 1 乃至製造例 3 で調製された段差基板被覆組成物をシリコンウエハー上に塗布し、ホットプレート上で 215℃、1 分間加熱して形成させた段差基板被覆膜の 193 nm における屈折率と減衰係数を測定した。屈折率と減衰係数の測定にはウーラムジャパン（株）製エリプソメーター（M2000D）を用いた。

また、実施例 4 乃至実施例 6 として、製造例 1 乃至製造例 3 で調製された段差基板被覆組成物をシリコンウエハー上に塗布し、ホットプレート上で 215℃で 1 分間加熱して形成させた段差基板被覆膜と住友化学（株）製レジスト溶液（製品名：スミレジスト PAR855）から得られたレジスト膜のドライエッチング速度との比較をそれぞれ行った。

レジスト膜のドライエッチング速度に対する段差基板被覆膜（平坦化膜）のドライエッチング速度の比（ドライエッチング速度の選択比）を表 2 に示した。

ドライエッチング速度の測定にはサムコ（株）製ドライエッチング装置（RIE-10NR）を用い、CF₄ガスに対するドライエッチング速度を測定した。

段差基板被覆膜（平坦化膜）の屈折率（ n 値）、減衰係数（ k 値）、ドライエッチング速度の比（ドライエッチング速度の選択比）を表 2 に示した。

[0067] [表2]

表 2

	屈折率 (n 値)	減衰係数 (k 値)	波長 ($n\text{ m}$)	ドライエッチング 速度の選択比
実施例 4	1. 3 6	0. 2 2	1 9 3	1. 1 0
実施例 5	1. 6 8	0. 4 3	1 9 3	1. 0 4
実施例 6	1. 6 4	0. 1 7	1 9 3	1. 1 0

表 2 の結果から、本発明の段差基板被覆組成物による段差基板被覆膜（平坦化膜）は、適切な反射防止効果を有する。そして、本発明の段差基板被覆組成物による段差基板被覆膜（平坦化膜）の上層にレジスト膜を塗布して露光と現像を行い、レジストパターンを形成した後、そのレジストパターンに従いエッチングガス等でドライエッチングを行い基板の加工を行う時に、レジスト膜に対して大きなドライエッチング速度を有しているために基板の加工が可能である。

従って、本発明の段差基板被覆組成物は、塗布し硬化して形成される段差基板被覆膜（平坦化膜）がレジスト膜の下層のレジスト下層膜として用いることができることから、レジスト下層膜形成組成物として使用することができる。

[0068] [段差基板への被覆試験]

段差被覆性の評価として、200 nm 膜厚の SiO_2 基板で、トレンチ幅 50 nm、ピッチ 100 nm のデンスパターンエリア（D-1）、パターンのないオープンエリア（OPEN）、トレンチ幅 230 nm（T-1）、トレンチ幅 800 nm（T-2）の大トレンチエリアでの被覆膜厚の比較を行った。実施例 7 乃至実施例 9 として製造例 1 乃至製造例 3 で調製された段差基板被覆組成物を上記基板上に 150 nm 膜厚で塗布し、215℃で 60 秒ベ

ーク後に 313 nm で 500 mJ/cm^2 露光した後の段差被覆性を日立ハイテクノロジー（株）製走査型電子顕微鏡（S-4800）を用いて観察し、デンスエリア、大トレンチエリアでの膜厚とオープンエリアとの膜厚差（Bias／塗布段差）を測定することで平坦化性を評価した。

比較例 4 として比較製造例 1 から得られた段差基板被覆組成物の被覆性評価を同じ条件で行った。

[0069] [表3]

表 3

	D-1／OPEN 塗布段差（nm）	T-1／OPEN 塗布段差（nm）	T-2／OPEN 塗布段差（nm）
実施例 7	14 nm	6 nm	2 nm
実施例 8	28 nm	12 nm	6 nm
実施例 9	22 nm	18 nm	2 nm
比較例 4	108 nm	66 nm	80 nm

段差基板への被覆性を比較すると、実施例 7 乃至 9 の結果はパターンエリアとオープンエリアとの塗布段差が、比較例 4 との結果よりも小さく平坦化性が良好と言える。

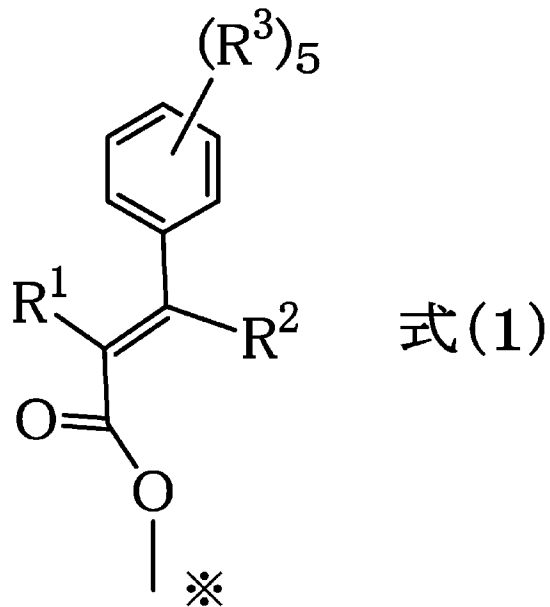
産業上の利用可能性

[0070] 本発明の段差基板被覆組成物は基板に塗布後、加熱によるリフローにより段差を有する基板上でも平坦に塗布することができる。その加熱の際に熱架橋することがなく、流動性を持って平坦な膜形成ができ、その後の光照射により光二量化による硬化が可能である。硬化により溶剤耐性等が発現するので、その上層にレジスト等の被膜を上塗りすることが可能であるからレジスト下層膜等に利用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 式(1) :

[化1]



(式(1)中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、又は炭素原子数6乃至40のアリール基を示し、5つの R^3 はそれぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基、炭素原子数1乃至10のアルキル基、ニトロ基、又はハロゲン原子を示し、※は化合物との結合箇所を示す。)

で表される部分構造を分子内に有する化合物(C)及び溶剤を含む段差基板被覆組成物。

[請求項2] 上記化合物(C)が、エポキシ基含有化合物(A)と式(1)で表される部分構造を有する桂皮酸(B)との反応生成物である請求項1に記載の段差基板被覆組成物。

[請求項3] 上記化合物(C)が、上記エポキシ基含有化合物(A)のエポキシ基と式(1)で表される部分構造を有する桂皮酸(B)とのモル比1 : 1乃至4 : 1からなる反応生成物である請求項2に記載の段差基板被

覆組成物。

- [請求項4] エポキシ基含有化合物（A）はエポキシ基含有ベンゼン若しくはエポキシ基含有ベンゼン縮合環式化合物、エポキシ基含有脂肪族ポリエーテル、エポキシ基含有ノボラックポリマー、エポキシ基含有脂環式炭化水素のポリエーテル、又はエポキシ基含有ポリエステルである請求項2又は請求項3に記載の段差基板被覆組成物。
- [請求項5] 段差基板被覆組成物が、半導体装置製造のリソグラフィー工程においてレジスト下層膜形成組成物として用いられる組成物である請求項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] 段差を有する基板上に請求項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を塗布する工程（i）、及び塗布された該基板を露光する工程（ii）を含む被覆基板の製造方法。
- [請求項7] 工程（i）は、前記基板上に段差基板被覆組成物を塗布した後、塗布された該基板を70乃至400℃の温度で、10秒乃至5分間加熱する（ia）工程をさらに有する請求項6に記載の製造方法。
- [請求項8] 工程（ii）において露光する光の波長が250nm乃至350nmである請求項6又は請求項7に記載の製造方法。
- [請求項9] 工程（ii）において露光量が500mJ/cm²乃至1500mJ/cm²である請求項6乃至請求項8のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項10] 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）のパターンエリアを有し、パターンのアスペクト比が0.1乃至10である請求項6乃至請求項9のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項11] オープンエリアとパターンエリアとのBias（塗布段差）が1乃至50nmである被覆基板を製造する請求項6乃至請求項10のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項12] 段差を有する基板上に請求項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より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13] 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）のパターンエリアを有し、パターンのアスペクト比が0.1乃至10である請求項12に記載の製造方法。
- [請求項14] 段差基板被覆組成物より下層膜を形成する工程が、段差を有する基板上に請求項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を塗布する工程（i）、及び塗布された該基板を露光する工程（ii）を含む請求項12又は請求項13に記載の製造方法。
- [請求項15] 工程（i）は、前記基板上に段差基板被覆組成物を塗布した後、塗布された該基板を70乃至400℃の温度で、10秒乃至5分間加熱する（ia）工程をさらに有する請求項14に記載の製造方法。
- [請求項16] 工程（ii）において露光する光の波長が250nm乃至350nmである請求項14又は請求項15に記載の製造方法。
- [請求項17] 工程（ii）において露光量が500mJ/cm²乃至1500mJ/cm²である請求項14乃至請求項16いずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項18] 段差基板被覆組成物より形成された下層膜は、オープンエリアとパターンエリアとのB i a sが1乃至50nmである塗布段差を有する請求項12乃至請求項17に記載の製造方法。
- [請求項19] 段差を有する基板上に請求項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より下層膜を形成する工程、その上にハードマスクを形成する工程、更にその上にレジスト膜を形成する工程、光又は電子線の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、形成されたレジストパターンによりハードマスクをエッチングする工程、パ

ターン化されたハードマスクにより該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20] 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）を含むパターンエリアを有し、パターンのアスペクト比が0.1乃至10である請求項19に記載の製造方法。

[請求項21] 段差基板被覆組成物より下層膜を形成する工程が、段差を有する基板上に請求項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を塗布する工程（i）、及び塗布された該基板を露光する工程（ii）を含む請求項19又は請求項20に記載の製造方法。

[請求項22] 工程（i）は、前記基板上に段差基板被覆組成物を塗布した後、塗布された該基板を70乃至400℃の温度で、10秒乃至5分間の加熱する（ia）工程をさらに有する請求項21に記載の製造方法。

[請求項23] 工程（ii）において露光する光の波長が250nm乃至350nmである請求項21又は請求項22に記載の製造方法。

[請求項24] 工程（ii）において露光量が500mJ/cm²乃至1500mJ/cm²である請求項21乃至請求項23のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項25] 段差基板被覆組成物より形成された下層膜は、オープンエリアとパターンエリアとのB i a sが1乃至50nmである塗布段差を有する請求項19乃至請求項24のいずれか1項に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060942

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D163/00(2006.01)i, C08F299/02(2006.01)i, C08G59/16(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)n

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)

C09D163/00, C08F299/02, C08G59/16, G03F7/11, G03F7/20

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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	WO 2015/041208 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 26 March 2015 (26.03.2015), claims 1, 13; paragraphs [0001], [0008], [0073], [0079] to [0082], [0084], [0094], [0109], [0119] & TW 201525050 A	1-25
A	JP 2004-533637 A (Brewer Science, Inc.), 04 November 2004 (04.11.2004), entire text; all drawings & US 2004/0048196 A1 example 6 & WO 2002/083415 A1 & EP 1392508 A1 & TW 581726 B & KR 10-2009-0084955 A	1-25

☐ 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
23 June 2016 (23.06.16)

Date of mailing of the international search report
05 July 2016 (05.07.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D163/00(2006.01)i, C08F299/02(2006.01)i, C08G59/16(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)n

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. C09D163/00, C08F299/02, C08G59/16, G03F7/11, G03F7/20

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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	WO 2015/041208 A1（日産化学工業株式会社）2015.03.26, 請求項 1, 請求項 13, [0001], [0008], [0073], [0079]-[0082], [0084], [0094], [0109], [0119] & TW 201525050 A	1-25
A	JP 2004-533637 A（ブルーワー サイエンス アイ エヌ シー.）2004.11.04, 全文, 全図 & US 2004/0048196 A1, Example 6 & WO 2002/083415 A1 & EP 1392508 A1 & TW 581726 B & KR 10-2009-0084955 A	1-25

☐ 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

2 3 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 7 . 2 0 1 6

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）

吉田 邦久

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

4 Z

4 7 5 0