

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480022026.0

[51] Int. Cl.

C08L 33/06 (2006.01)

H04N 1/38 (2006.01)

H04N 1/387 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 100351309C

[22] 申请日 2004.7.30

[21] 申请号 200480022026.0

[30] 优先权

[32] 2003.7.30 [33] JP [31] 282738/2003

[32] 2003.10.3 [33] JP [31] 345476/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/010939 2004.7.30

[87] 国际公布 WO2005/013601 日 2005.2.10

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.27

[73] 专利权人 日产化学工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 竹井敏 岸冈高广 境田康志

新城彻也

[56] 参考文献

JP10-221855A 1998.8.21

CN1331253A 2002.1.16

CN1331254A 2002.1.16

CN1331256A 2002.1.16

CN1331255A 2002.1.16

审查员 石腾飞

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 段承恩 田欣

权利要求书 5 页 说明书 52 页

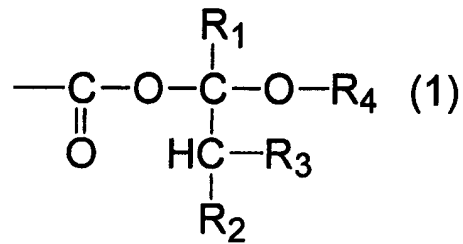
[54] 发明名称

含有具有被保护的羧基的化合物的形成光刻用下层膜的组合物

[57] 摘要

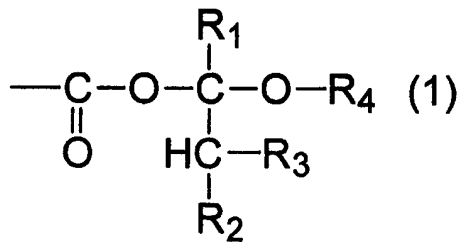
本发明的课题在于提供一种在半导体器件制造的光刻工艺中使用的形成光刻用下层膜的组合物，并提供一种下层膜，其具有大于光致抗蚀剂的干蚀刻速度，并且不与光致抗蚀剂发生混合。本发明通过提供下述组合物解决了上述课题，即，一种形成下层膜的组合物，其含有：具有被保护的羧基的化合物、具有可以与羧基反应的基团的化合物、和溶剂，或者一种形成下层膜的组合物，其含有：具有可以与羧基反应的基团和被保护的羧基的化合物、和溶剂。

1. 一种形成光刻用下层膜的组合物, 含有具有式(1)所示的被保护的羧基的化合物,



式中,  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  和  $\text{R}_3$  分别表示氢原子或碳原子数为 1~10 的烷基,  $\text{R}_4$  表示碳原子数为 1~10 的烷基, 另外,  $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  可以互相结合形成环, 具有可以与羧基反应的基团的化合物, 和溶剂。

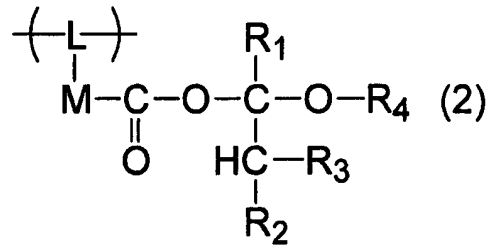
2. 一种形成光刻用下层膜的组合物, 含有: 具有可以与羧基反应的基团和式(1)所示的被保护的羧基的化合物



式中,  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  分别具有与权利要求 1 中的定义相同的含义、和溶剂。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的形成光刻用下层膜的组合物, 上述可以与羧基反应的基团为选自环氧基、氧杂环丁烷基、噁唑啉基、环碳酸酯基、烷氧基甲基硅烷基、氨基羟甲基、吡丙啶基、羟甲基、羟基、异氰酸酯基、烷氧基甲基氨基和羟基甲基硅烷基中的基团。

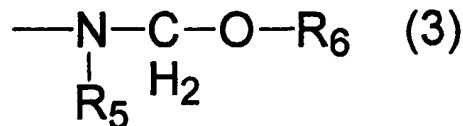
4. 如权利要求 1 所述的形成光刻用下层膜的组合物, 上述具有式(1)所示的被保护的羧基的化合物为含有式(2)所示的结构单元的聚合物,



式中，L表示构成聚合物主链的键合基团，M表示直接键或连接基团。

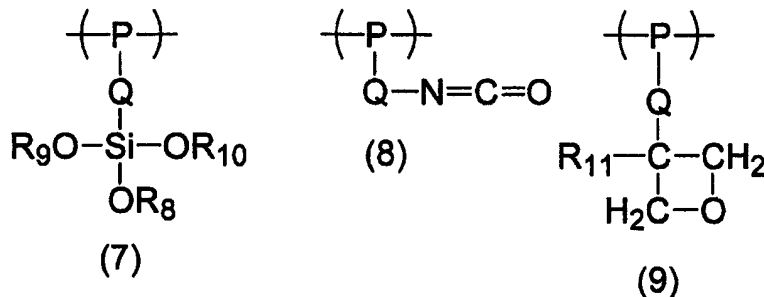
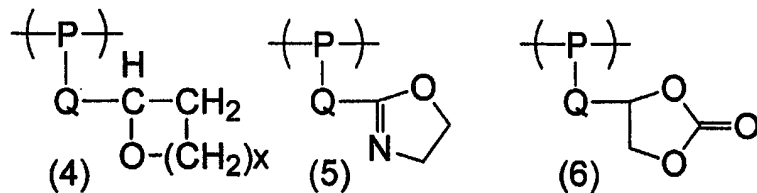
5.如权利要求1所述的形成光刻用下层膜的组合物，上述具有式(1)所示的被保护的羧基的化合物为具有至少两个式(1)所示的被保护的羧基、分子量为200~2000的化合物。

6.如权利要求1所述的形成光刻用下层膜的组合物，上述具有可以与羧基反应的基团的化合物为具有至少两个式(3)所示的基团的化合物，



式中，R<sub>5</sub>表示氢原子、碳原子数为1~6的烷基或者-CH<sub>2</sub>OR<sub>7</sub>，式中，R<sub>7</sub>表示氢原子或碳原子数为1~10的烷基，R<sub>6</sub>表示氢原子或碳原子数为1~10的烷基。

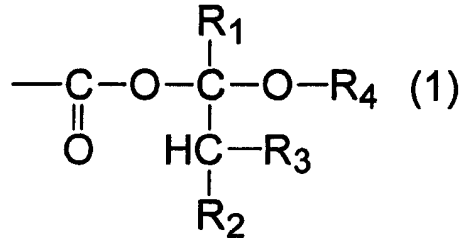
7.如权利要求1所述的形成光刻用下层膜的组合物，上述具有可以与羧基反应的基团的化合物为含有选自式(4)、式(5)、式(6)、式(7)、式(8)和式(9)中的至少一种结构单元的聚合物，



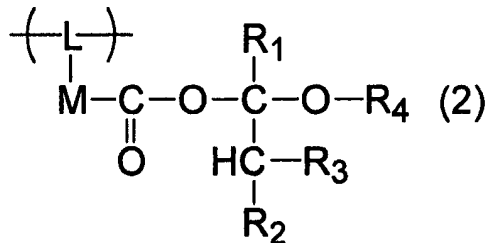
式中，P表示构成聚合物主链的键合基团，Q表示直接键或连接基团，R<sub>8</sub>、

$R_9$ 、 $R_{10}$  和  $R_{11}$  分别表示氢原子或碳原子数为 1~6 的烷基,  $x$  表示 0 或 1。

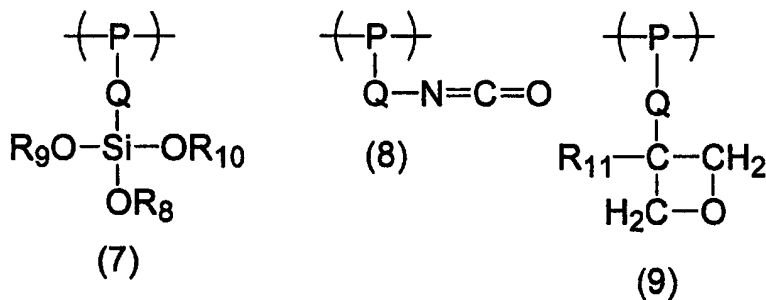
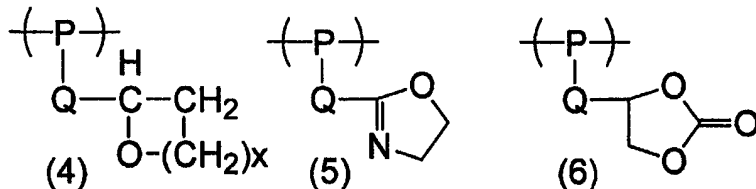
8.如权利要求 2 所述的形成光刻用下层膜的组合物, 上述具有可以与羧基反应的基团和式(1)所示的被保护的羧基的化合物,



式中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  分别具有与权利要求 1 中的定义相同的含义, 为含有式(2)所示的结构单元和选自式(4)、式(5)、式(6)、式(7)、式(8)和式(9)中的至少一种结构单元的聚合物,

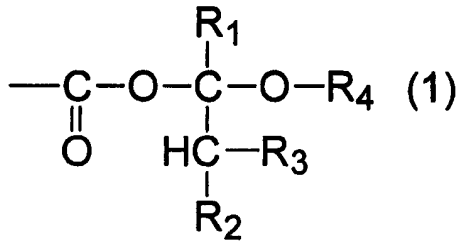


式中,  $L$  表示构成聚合物主链的键合基团,  $M$  表示直接键或连接基团,

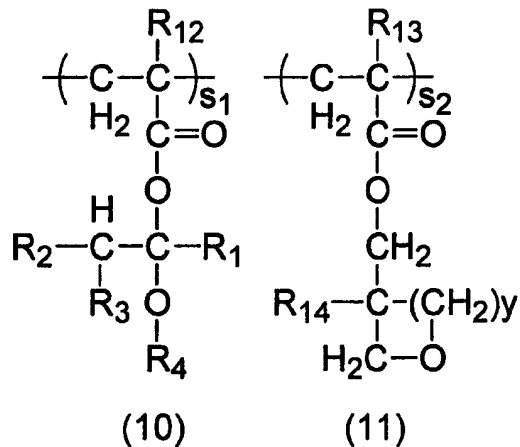


式中,  $P$  表示构成聚合物主链的键合基团,  $Q$  表示直接键或连接基团,  $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$  和  $R_{11}$  分别表示氢原子或碳原子数为 1~6 的烷基,  $x$  表示 0 或 1。

9.如权利要求 2 所述的形成光刻用下层膜的组合物, 上述具有可以与羧基反应的基团和式(1)所示的被保护的羧基的化合物,

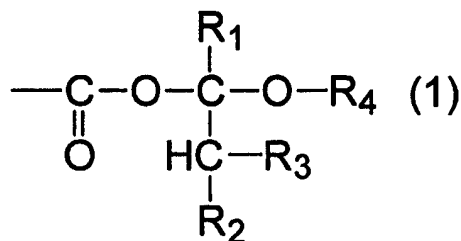


式中,  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  分别具有与权利要求 1 中的定义相同的含义, 为含有式(10)和式(11)所示的结构单元的聚合物,

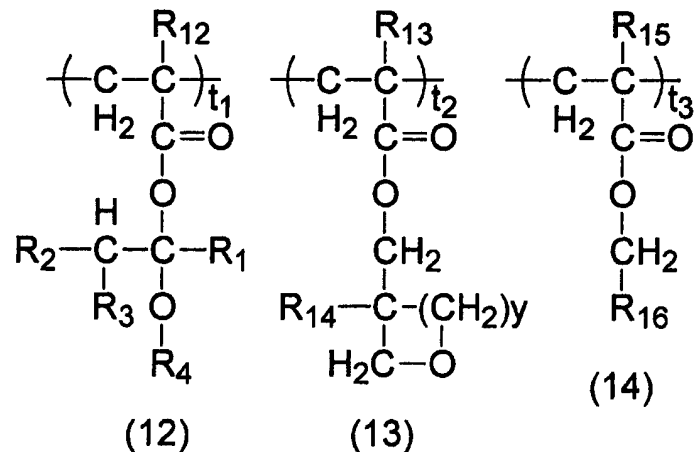


式中,  $\text{R}_{12}$  和  $\text{R}_{13}$  分别表示氢原子或甲基,  $\text{R}_{14}$  表示氢原子、甲基或乙基,  $y$  表示 0 或 1,  $s_1$  和  $s_2$  表示构成聚合物的各结构单元的摩尔比,  $s_1$  为 0.05 ~ 0.95,  $s_2$  为 0.05 ~ 0.95, 条件是,  $0.1 \leq s_1 + s_2 \leq 1$ 。

10. 如权利要求 2 所述的形成光刻用下层膜的组合物, 上述具有可以与羧基反应的基团和式(1)所示的被保护的羧基的化合物,



式中,  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  分别具有与权利要求 1 中的定义相同的含义, 为含有式(12)、式(13)和式(14)所示的结构单元的聚合物,



式中， $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 和 $R_{14}$ 具有与权利要求9中的定义相同的含义， $R_{15}$ 表示氢原子或甲基， $R_{16}$ 表示氢原子、碳原子数为1~6的烷基、苯基、萘基或蒽基， $t_1$ 、 $t_2$ 和 $t_3$ 表示构成聚合物的各结构单元的摩尔比， $t_1$ 为0.05~0.90， $t_2$ 为0.05~0.90， $t_3$ 为0.05~0.90，条件是， $0.15 \leq t_1 + t_2 + t_3 \leq 1$ 。

11.如权利要求1~10的任一项所述的形成光刻用下层膜的组合物，进一步含有吸光性化合物。

12.一种在半导体器件的制造中使用的下层膜的形成方法，通过将权利要求1~11的任一项所述的形成光刻用下层膜的组合物涂布在半导体基板上，并进行烘烤而形成下层膜。

13.一种下层膜，通过将权利要求1~11的任一项所述的形成光刻用下层膜的组合物涂布在半导体基板上并进行烘烤而获得。

14.一种在半导体器件的制造中使用的光致抗蚀剂图形的形成方法，包括下述工序：将权利要求1~11的任一项所述的形成光刻用下层膜的组合物涂布在半导体基板上并进行烘烤来形成下层膜的工序、在该下层膜上形成光致抗蚀剂层的工序、对上述下层膜和上述光致抗蚀剂层所被覆的半导体基板进行曝光的工序、在上述曝光后进行显影的工序。

15.如权利要求14所述的光致抗蚀剂图形的形成方法，上述曝光是利用248nm、193nm或157nm波长的光来进行的。

## 含有具有被保护的羧基的化合物的形成光刻用下层膜的组合物

### 技术领域

本发明涉及新型的形成光刻用下层膜的组合物、由该组合物形成的下层膜、以及使用了该下层膜的光致抗蚀剂图形的形成方法。另外，本发明涉及一种在半导体器件制造的光刻工艺中可以用作下述膜的光刻用下层膜，即，减少曝光照射光从基板向涂布在半导体基板上的光致抗蚀剂层的反射的下层防反射膜、用于使具有凹凸的半导体基板平坦化的平坦化膜、以及在加热烘烤时等防止由半导体基板产生的物质造成光致抗蚀剂层污染的膜等，还涉及用于形成该下层膜的形成下层膜的组合物以及该下层膜的形成方法。另外，本发明涉及可以用于填埋在半导体基板上形成的孔的形成光刻用下层膜的组合物。

### 背景技术

一直以来，在半导体器件的制造中，人们都是利用使用了光致抗蚀剂的光刻进行微细加工的。上述微细加工为，在硅晶片等的半导体基板上形成光致抗蚀剂的薄膜，在该薄膜上透过描绘有半导体器件的图形的掩模图形照射紫外线等的活性光线，进行显影，以由此获得的光致抗蚀剂图形作为保护膜来对基板进行蚀刻处理，从而在基板表面形成与上述图形对应的微细凹凸的加工法。但是，近年，半导体器件的高集成化不断发展，使用的活性光线也有从KrF准分子激光器(248nm)向ArF准分子激光器(193nm)转换的短波长化的倾向。与此相伴，活性光线从基板的漫反射、驻波的影响逐渐成为大问题。因此，为了解决该问题，人们广泛研究了在光致抗蚀剂与基板之间设置防反射膜（底部防反射涂层、BARC）的方法。作为该防反射膜，从其使用的容易性等角度出发，对由吸光性物质和分子化

合物等组成的有机防反射膜进行了大量研究，可以列举出例如，在同一分子内具有作为交联反应基的羟基和吸光基团的丙烯酸树脂型防反射膜、在同一分子内具有作为交联反应基的羟基和吸光基团的线型酚醛清漆树脂型防反射膜等（例如，参照专利文献1、专利文献2）。

作为有机防反射膜所要求的特性，有对光、放射线具有很大的吸光度，不产生与光致抗蚀剂层的混合（不溶于光致抗蚀剂溶剂），在加热烘烤时没有低分子物质从防反射膜向上层的光致抗蚀剂中的扩散，具有比光致抗蚀剂还大的干蚀刻速度等（例如，参照非专利文献1、非专利文献2、非专利文献3）。

另外，近年来，为了解决伴随半导体器件的图形规则的微细化进程而逐渐明显的布线延迟问题，人们进行了使用铜作为布线材料的研究。另外，与此同时，作为向半导体基板上形成布线的方法，人们研究了双镶嵌工艺。另外，在双镶嵌工艺中，防反射膜是在形成有过孔的、具有很大的纵横比的基板上形成的。因此，对于在该工艺中使用的防反射膜，要求其具有能够无空隙地填充孔的填充特性、在基板表面上形成平坦的膜的平坦化特性等。

但是，很难将有机系防反射膜用材料适用于具有大的纵横比的基板，近年来，人们不断开发以填充特性、平坦化特性为重点的材料（例如，参照专利文献3，专利文献4，专利文献5，专利文献6）。

另外，公开了在半导体等器件的制造中，为了减少由电介质层引起的光致抗蚀剂层的中毒效应，在电介质层与光致抗蚀剂层之间设置由含有可以交联的聚合物等的组合物形成的阻挡层的方法（例如，参照专利文献7）。

这样，在近年来的半导体器件的制造中，为了实现以防反射效果为首的各种效果，在半导体基板与光致抗蚀剂层之间，即，作为光致抗蚀剂层的下层，设置了由含有有机化合物的组合物形成的有机系的下层膜。

因为要求在下层膜中不发生混合，所以在形成下层膜时经常利用交联反应。并且，作为用于形成这类交联性下层膜的组合物，可以使用由聚合物、交联剂和作为交联催化剂的磺酸化合物形成的组合物（例如，参照专



利文献 1, 专利文献 3, 专利文献 4, 专利文献 6)。但是, 因为这类组合物含有磺酸化合物这样的强酸, 所以在保存稳定性方面存在问题。

因此, 人们期待不需要强酸催化剂的利用交联反应来形成的下层膜、以及用于形成该下层膜的组合物。

另外已知, 可以认为是不需要强酸催化剂的利用交联体系的防反射膜用的组合物(例如, 参照专利文献 8, 专利文献 9, 专利文献 10, 专利文献 11)。

专利文献 1: 美国专利第 5919599 号说明书

专利文献 2: 美国专利第 5693691 号说明书

专利文献 3: 特开 2000-294504 号公报

专利文献 4: 特开 2002-47430 号公报

专利文献 5: 特开 2002-190519 号公报

专利文献 6: 国际公开第 02 / 05035 号小册子

专利文献 7: 特开 2002-128847 号公报

专利文献 8: 美国专利第 6686124 号说明书

专利文献 9: 特开 2001-192411 号公报

专利文献 10: 特开 2000-264921 号公报

专利文献 11: 特开平 7-316268 号公报

非专利文献 1: Tom Lynch 及另外三人, “Properties and Performance of Near UV Reflectivity Control Layers”、(美国)、“in Advances in Resist Technology and Processing XI”, Omkaram Nalamasu 编、Proceedings of SPIE、1994 年、第 2195 卷 (Vol.2195)、p.225-229

非专利文献 2: G. Taylor 及另外 13 人, “Methacrylate Resist and Antireflective Coatings for 193nm Lithography”、(美国)、“in Microlithography 1999: Advance in Resist Technology and Processing XVI”、Will Conley 编、Proceedings of SPIE、1999 年、第 3678 卷 (Vol.3678)、p.174-185

非专利文献 3: Jim D. Meador 及另外 6 人, “Recent Progress in 193nm

Antireflective Coatings”、(美国)、“in Microlithography 1999:Advances in Resist Technology and Processing XVI”、Will Conley 编、Proceedings of SPIE、1999 年、第 3678 卷 (Vol.3678)、p.800-809

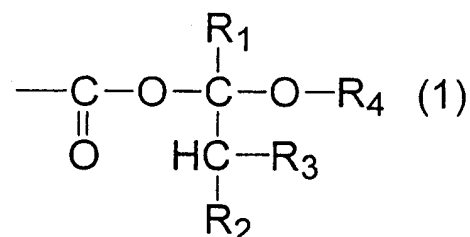
## 发明内容

本发明的目的在于提供一种能够在半导体器件的制造中使用的形成光刻用下层膜的组合物。并且，提供一种光刻用下层膜，其不与在其上层涂布、形成的光致抗蚀剂层发生混合、且具有比光致抗蚀剂层大的干蚀刻速度，还提供一种用于形成该下层膜的组合物。另外，本发明提供一种不需要强酸催化剂的利用交联反应而形成的下层膜、该下层膜的形成方法以及用于形成该下层膜的组合物。

进而，本发明的目的在于提供一种在半导体器件制造的光刻工艺中可作为下述膜而使用的光刻用下层膜，即，使曝光照射光从基板向形成在半导体基板上的光致抗蚀剂层的反射减少的下层防反射膜、用于使具有凹凸的半导体基板平坦化的平坦化膜、以及在加热烘烤时等防止由半导体基板产生的物质造成光致抗蚀剂层污染的膜等，并提供一种用于形成该下层膜的组合物。并且，提供使用了形成下层膜的组合物形成光刻用下层膜的方法、以及光致抗蚀剂图形的形成方法。

鉴于这样的现状，本发明者们进行了深入研究，结果发现通过使用具有被保护的羧基的化合物和具有可以与羧基反应的基团的化合物，或者通过使用具有被保护的羧基和可以与羧基反应的基团的化合物，可以形成下层膜，从而完成了本发明。

本发明，作为第 1 观点是一种形成光刻用下层膜的组合物，其含有具有式(1)所示的被保护的羧基的化合物，



(式中,  $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_3$ 分别表示氢原子或碳原子数为1~10的烷基,  $R_4$ 表示碳原子数为1~10的烷基, 另外,  $R_3$ 和 $R_4$ 可以互相结合形成环)、

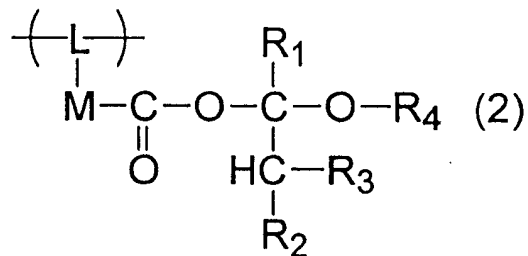
具有可以与羧基反应的基团的化合物、和  
溶剂;

作为第2观点是一种形成光刻用下层膜的组合物, 其含有

具有可以与羧基反应的基团和式(1)(式中,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 和 $R_4$ 分别具有与第1观点中的定义相同的含义)所示的被保护的羧基的化合物、和溶剂;

作为第3观点是如第1观点或第2观点所述的形成光刻用下层膜的组合物, 上述可以与羧基反应的基团为选自环氧基、氧杂环丁烷基、噁唑啉基、环碳酸酯基、烷氧基甲基硅烷基、氨基羟甲基、吡丙啶基、羟甲基、羧基、异氰酸酯基、烷氧基甲基氨基和羟基甲基硅烷基中的基团;

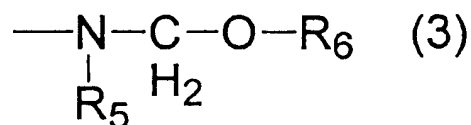
作为第4观点是如第1观点所述的形成光刻用下层膜的组合物, 上述具有式(1)所示的被保护的羧基的化合物是含有式(2)所示的结构单元的聚合物,



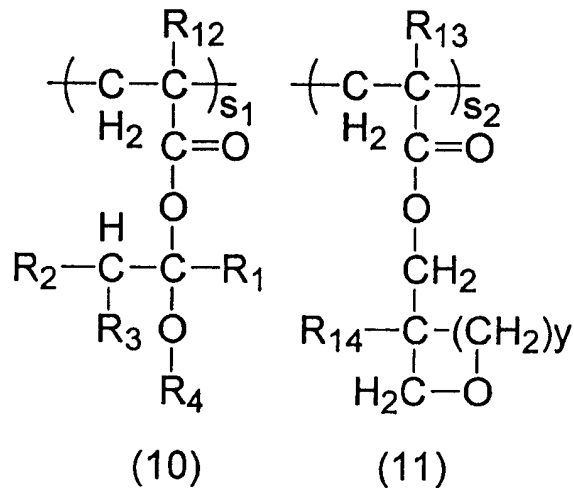
(式中, L表示构成聚合物主链的键合基团, M表示直接键或连接基团);

作为第5观点是如第1观点所述的形成光刻用下层膜的组合物, 上述具有式(1)所示的被保护的羧基的化合物是具有至少两个式(1)所示的被保护的羧基、分子量为200~2000的化合物;

作为第6观点是如第1观点所述的形成光刻用下层膜的组合物, 上述具有可以与羧基反应的基团的化合物是具有至少两个式(3)所示的基团的化合物,

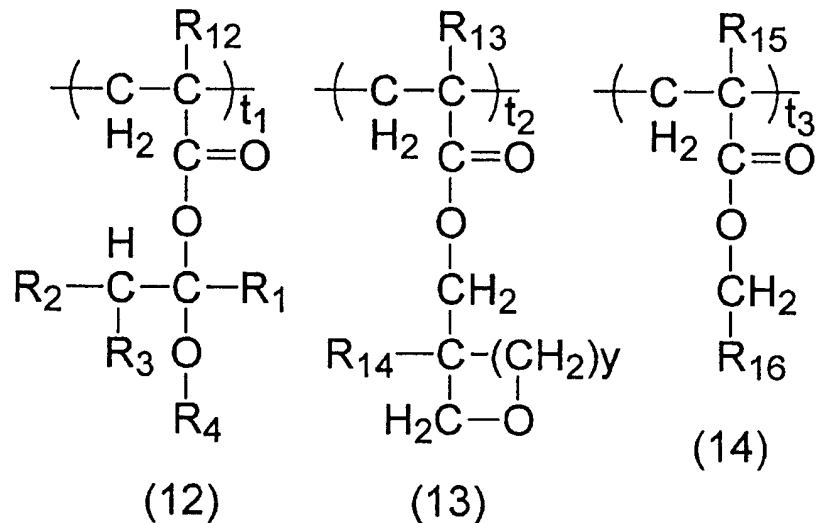






(式中,  $\text{R}_{12}$  和  $\text{R}_{13}$  分别表示氢原子或甲基,  $\text{R}_{14}$  表示氢原子、甲基或乙基,  $y$  表示 0 或 1,  $s_1$  和  $s_2$  表示构成聚合物的各结构单元的摩尔比,  $s_1$  为 0.05 ~ 0.95,  $s_2$  为 0.05 ~ 0.95, 条件是,  $0.1 \leq s_1 + s_2 \leq 1$ );

作为第 10 观点是如第 2 观点所述的形成光刻用下层膜的组合物, 上述具有可以与羧基反应的基团和式(1)所示的被保护的羧基的化合物, 是含有式(12)、式(13)和式(14)所示的结构单元的聚合物,



(式中,  $\text{R}_{12}$ 、 $\text{R}_{13}$  和  $\text{R}_{14}$  具有与第 9 观点中的定义相同的含义,  $\text{R}_{15}$  表示氢原子或甲基,  $\text{R}_{16}$  表示氢原子、碳原子数为 1 ~ 6 的烷基、苯基、萘基或蒽基,  $t_1$ 、 $t_2$  和  $t_3$  表示构成聚合物的各结构单元的摩尔比,  $t_1$  为 0.05 ~ 0.90,  $t_2$  为 0.05 ~ 0.90,  $t_3$  为 0.05 ~ 0.90, 条件是,  $0.15 \leq t_1 + t_2 + t_3 \leq 1$ );

作为第 11 观点是如第 1 ~ 第 10 观点的任一项所述的形成光刻用下层膜的组合物, 进一步含有吸光性化合物;

作为第 12 观点是一种在半导体器件的制造中使用的下层膜的形成方法，通过将第 1~第 11 观点的任一项所述的形成光刻用下层膜的组合物涂布在半导体基板上，并进行烘烤而形成下层膜；

作为第 13 观点是一种下层膜，通过将第 1~第 11 观点的任一项所述的形成光刻用下层膜的组合物涂布在半导体基板上并进行烘烤而获得；

作为第 14 观点是一种在半导体器件的制造中使用的光致抗蚀剂图形的形成方法，包括下述工序，将第 1~第 11 观点的任一项所述的形成光刻用下层膜的组合物涂布在半导体基板上并进行烘烤来形成下层膜的工序、在该下层膜上形成光致抗蚀剂层的工序、对上述下层膜和上述光致抗蚀剂层所被覆的半导体基板进行曝光的工序、在上述曝光后进行显影的工序；

作为第 15 观点是如第 14 观点所述的光致抗蚀剂图形的形成方法，上述曝光是利用 248nm、193nm 或 157nm 波长的光来进行的。

本发明涉及一种利用不需要强酸催化剂的交联反应而形成的下层膜、以及一种用于形成该下层膜的形成光刻用下层膜的组合物。

本发明的形成光刻用下层膜的组合物不含有强酸催化剂成分，因此，具有优异的保存稳定性。

由于在本发明的形成下层膜的组合物通过聚合物之间的反应来形成交联结构的体系中，不含有目前被广泛使用的低分子交联剂或磺酸化合物等的低分子化合物，因此可以降低在烘烤中生成的升华物质的量，可以避免来源于升华物的粒子、异物导致的半导体基板、洁净室的污染。

利用本发明的形成光刻用下层膜的组合物，可以不产生空隙（间隙），实现孔内部的高的填充性。另外，因为可以填埋具有孔的基板的凹凸而使其平坦化，所以能够提高在其上涂布、形成的光致抗蚀剂等膜厚的均一性。因此，即使在使用了具有孔的基板的工艺中，也能够形成良好的光致抗蚀剂的图形形状。

利用本发明的形成光刻用下层膜的组合物，可以提供具有大于光致抗蚀剂的干蚀刻速度，进而不与光致抗蚀剂层发生混合的优异的下层膜。

另外，本发明的下层膜可以用作防反射膜、平坦化膜和光致抗蚀剂层

的防污染膜等。由此，在半导体器件制造的光刻工艺中可以容易、精度良好地形成光致抗蚀剂图形。

#### 附图说明

〔图 1〕图 1 是在具有孔的基板上形成的下层膜的剖面示意图，图中的符号 a 表示孔中心处的下层膜的凹陷深度，b 表示所使用的基板的原来的孔的深度，c 为下层膜，d 为基板。

#### 具体实施方式

本发明的形成光刻用下层膜的组合物，含有：具有式(1)所示的被保护的羧基的化合物、具有可以与羧基反应的基团的化合物、和溶剂。另外，本发明的形成光刻用下层膜的组合物，含有：具有可以与羧基反应的基团和式(1)所示的被保护的羧基的化合物、和溶剂。并且，本发明的形成下层膜的组合物，作为任意成分，含有吸光性化合物、表面活性剂等。

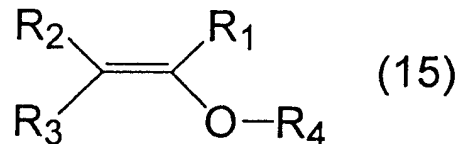
作为本发明的形成光刻用下层膜的组合物中的固体成分的比例，只要各成分可以均一地溶解，就没有特别的限定，例如为 0.1~70% 质量，另外，例如为 0.5~50% 质量，或者为 1~30% 质量，或者为 5~25% 质量。这里所谓固体成分是指，从形成下层膜的组合物的全体成分中除去溶剂成分的成分。另外，作为固体成分中的具有式(1)所示的被保护的羧基的化合物和具有可以与羧基反应的基团的化合物的比例，为 70% 质量或其以上，例如为 80~100% 质量，另外为 80~99% 质量、或 90~99% 质量。另外，作为固体成分中的具有可以与羧基反应的基团和式(1)所示的被保护的羧基的化合物比例，为 70% 质量或其以上，例如为 80~100% 质量，另外为 80~99% 质量、或者为 90~99% 质量。

本发明的形成光刻用下层膜的组合物，含有：具有式(1)所示的被保护的羧基的化合物、具有可以与羧基反应的基团的化合物、和溶剂。

式(1)中， $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  分别表示氢原子或碳原子数为 1~10 的烷基， $R_4$  表示碳原子数为 1~10 的烷基，另外， $R_3$  和  $R_4$  可以互相结合形成环。

作为碳原子数为 1~10 的烷基, 可以列举出, 甲基、乙基、正丁基、正辛基、异丙基、叔丁基、2-乙基己基、环己基等。另外,  $R_3$  和  $R_4$  可以互相结合形成环, 作为这样形成的环, 可以列举出四氢呋喃环、四氢吡喃环等。

具有式(1)所示的被保护的羧基的化合物, 可以通过使式(15)所示的乙烯基醚化合物与具有羧基的化合物反应来制造。



具有羧基的化合物与乙烯基醚化合物的反应, 例如, 如日本接着学会志第 34 卷 (Vol.34), 352~356 页所述的那样, 可以通过使用磷酸作为催化剂, 在室温下搅拌来进行。

作为式(15)所示的乙烯基醚化合物, 可以列举出例如, 甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚和环己基乙烯基醚等的脂肪族乙烯基醚化合物, 2,3-二氢呋喃、4-甲基-2,3-二氢呋喃和 2,3-二氢-4H-吡喃等的环状乙烯基醚化合物。

作为与式(15)所示的乙烯基醚化合物反应的具有羧基的化合物, 只要是具有羧基的化合物, 就没有特别的限定。

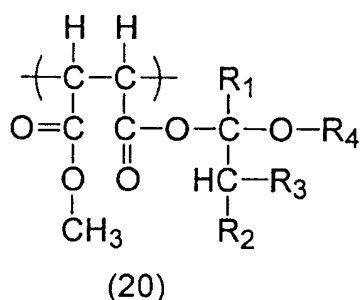
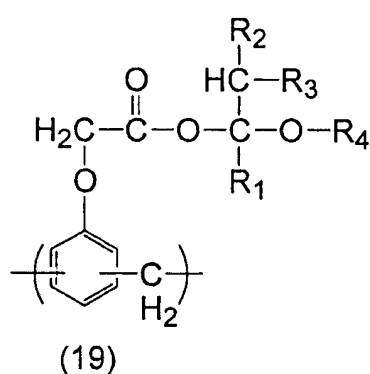
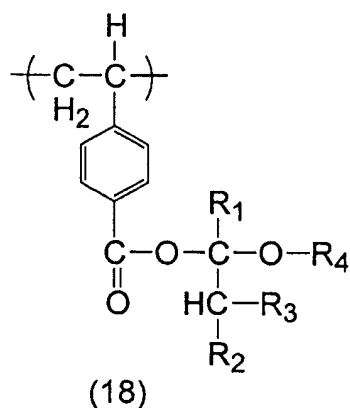
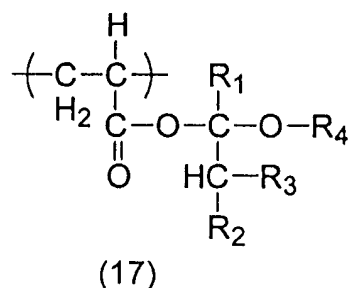
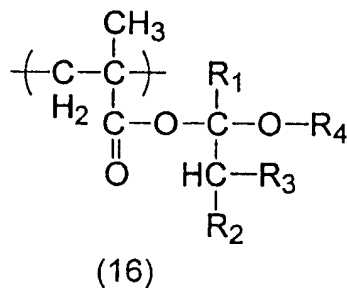
作为具有羧基的化合物, 可以列举出例如, 苯甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、均苯四酸、1,2,4-苯三酸、己二酸、马来酸、丁烷四甲酸、三(2-羧乙基)异氰尿酸酯、萘-2-甲酸、萘-2,6 二甲酸、双氢萘酸 (Pamoic Acid)、茚-1-甲酸、1,6-二溴-2-羟基萘-3-甲酸、1,1'-联二萘-2,2'-二甲酸、蒽-9-甲酸、蒽-9,10-二甲酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、戊二酸、1,2-环己烷二甲酸和 1,2,3,4-环戊烷四甲酸等。作为可以由这些化合物制造的、具有式(1)所示的被保护的羧基的化合物的分子量, 优选为 200 或其以上。在分子量小于 200 的情况下, 在为了形成下层膜而进行烘烤时, 产生所谓的升华的问题。作为分子量, 例如为 200~2000, 另外例如为 400~2000。另外, 具有式(1)所示的被保护的羧基的化合物, 从形成坚固的下层膜的观点出发, 优选具有 2 个或其以上的式(1)所示的被保护的羧基。



作为与式(15)所示的乙烯基醚化合物反应的具有羧基的化合物，还可以列举出，具有羧基的聚合物。作为这样的聚合物，没有特别的限定，可以列举出例如，含有丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基苯甲酸和马来酸等具有羧基的加成聚合性单体作为结构单元的聚合物。

在本发明中，作为具有式(1)所示的被保护的羧基的化合物，还可以列举出，含有式(2)所示的结构单元的聚合物。式中，L表示构成聚合物主链的键合基团，M表示直接键或连接基团。作为L，只要是构成聚合物主链的键合基团，就没有特别的限定。作为M，可以列举出，含有选自亚苯基、 $-C(=O)-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-NH-$ 和 $-O-$ 中的至少1种连接基团的连接基团或者直接键。

作为式(2)所示的结构单元，可以列举出例如，式(16)~(20)的结构。



含有式(2)所示的结构单元的聚合物，可以通过具有羧基的聚合物与式

(15)所示的乙烯基醚化合物的反应来制造。

含有式(2)所示的结构单元的聚合物，还可以通过使用了具有式(1)所示的被保护的羧基的加成聚合性单体的聚合反应来制造。作为具有式(1)所示的被保护的羧基的加成聚合性单体，可以列举出例如，甲基丙烯酸-1-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸-1-异丙氧基乙酯、甲基丙烯酸-1-正己基氧基乙酯、四氢-2H-吡喃-2-基-甲基丙烯酸酯等的甲基丙烯酸半缩醛酯化合物，丙烯酸-1-甲氧基乙酯、丙烯酸-1-叔丁氧基乙酯、丙烯酸-1-异丙氧基乙酯、丙烯酸-1-正丁氧基乙酯、四氢-2H-吡喃-2-基-丙烯酸酯等的丙烯酸半缩醛酯化合物，1-乙氧基乙基-4-乙烯基苯甲酸酯、双(1-乙氧基乙基)马来酸酯，以及甲基(1-乙氧基乙基)马来酸酯等。

在含有式(2)所示的结构单元的聚合物的制造中，有仅使用一种上述加成聚合性单体的情况，和将2种或其以上的加成聚合性单体组合使用的情况。

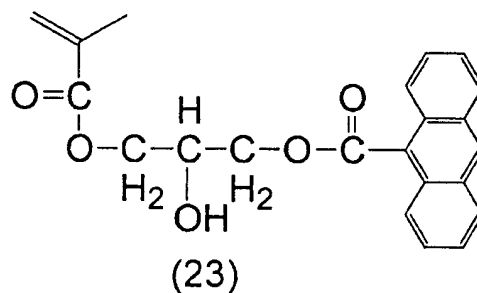
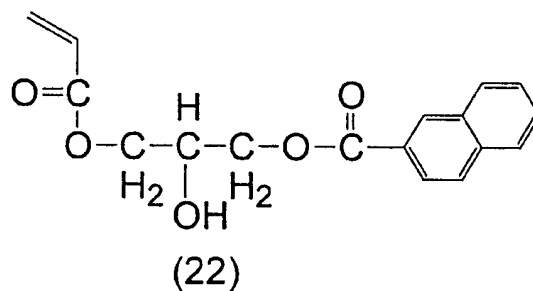
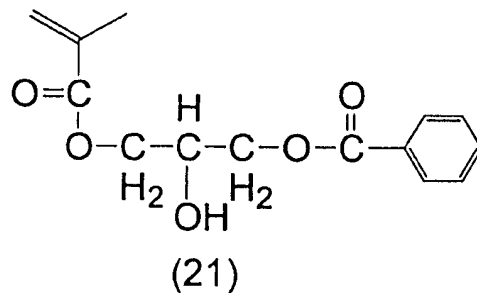
另外，在含有式(2)所示的结构单元的聚合物的制造中，除了具有式(1)所示的被保护的羧基的上述加成聚合性单体以外，可以合并使用其他加成聚合性单体。作为这样的其他加成聚合性单体，可以列举出，丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物、丙烯酰胺化合物、甲基丙烯酰胺化合物、乙烯基化合物、苯乙烯化合物、马来酰亚胺化合物、马来酸酐和丙烯腈等。

作为丙烯酸酯化合物，可以列举出，丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸苄酯、丙烯酸萘酯、丙烯酸蒽酯、丙烯酸蒽基甲酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸-2-羟基丙酯、丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸-4-羟基丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸-2-甲氧基乙酯、丙烯酸甲氧基三甘醇酯、丙烯酸-2-乙氧基乙酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸-3-甲氧基丁酯、丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷酯、丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷酯、丙烯酸-2-丙基-2-金刚烷酯、丙烯酸-2-甲氧基丁基-2-金刚烷酯、丙烯酸-8-甲基-8-三环癸基酯、丙烯酸-8-乙基-8-三环癸基酯，以及5-丙烯酰氧-6-羟基降冰片烯-2-羧基-6-内酯等。

作为甲基丙烯酸酯化合物，可以列举出，甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸萘酯、甲基丙烯酸蒽酯、甲基丙烯酸蒽基甲酯、甲基丙烯酸苯酯、

甲基丙烯酸-2-苯基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯、甲基丙烯酸-2,2,2-三氯乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸正十二烷基酯、甲基丙烯酸正十八烷基酯、甲基丙烯酸甲氧基二甘醇酯、甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸异十八烷基酯、甲基丙烯酸正丁氧基乙酯、甲基丙烯酸-3-氯-2-羟丙基酯、甲基丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-2-乙基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-2-丙基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-2-甲氧基丁基-2-金刚烷基酯、甲基丙烯酸-8-甲基-8-三环癸基酯、甲基丙烯酸-8-乙基-8-三环癸基酯、5-甲基丙烯酰氧-6-羟基降冰片烯-2-羧基-6-内酯，以及甲基丙烯酸-2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯等。

作为丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物，也可以列举出，下式(21)~(23)所示的化合物。



作为丙烯酰胺化合物，可以列举出，丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-

乙基丙烯酰胺、N-苄基丙烯酰胺、N-苯基丙烯酰胺，以及N,N-二甲基丙烯酰胺等。

作为甲基丙烯酰胺化合物，可以列举出，甲基丙烯酰胺、N-甲基甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基丙烯酰胺、N-苄基甲基丙烯酰胺、N-苯基甲基丙烯酰胺，以及N,N-二甲基甲基丙烯酰胺等。

作为乙烯基化合物，可以列举出，乙烯基醚、甲基乙烯基醚、苄基乙烯基醚、2-羟乙基乙烯基醚、苯基乙烯基醚，以及丙基乙烯基醚等。

作为苯乙烯化合物，可以列举出，苯乙烯、甲基苯乙烯、氯苯乙烯、溴苯乙烯，以及羟基苯乙烯等。

作为马来酰亚胺化合物，可以列举出，马来酰亚胺、N-甲基马来酰亚胺、N-苯基马来酰亚胺，以及N-环己基马来酰亚胺等。

使用了上述加成聚合性单体的聚合物，可以通过下述操作来制造，即，在有机溶剂中溶解加成聚合性单体以及根据需要而添加的链转移剂（相对于单体的质量为10%或其以下）后，加入聚合引发剂进行聚合反应，然后，添加聚合终止剂。作为聚合引发剂的添加量，相对于单体的质量，为1~10%质量，作为聚合终止剂的添加量，为0.01~0.2%质量。作为所使用的有机溶剂，可以列举出，丙二醇单甲基醚、丙二醇单丙基醚、乳酸乙酯，以及二甲基甲酰胺等，作为链转移剂；可以列举出十二烷硫醇、十二烷基硫醇等，作为聚合引发剂，可以列举出偶氮双异丁腈以及偶氮二环己腈等，另外，作为聚合终止剂，可以列举出4-甲氧基苯酚等。作为反应温度，可以从30~100℃中适当选择，作为反应时间，可以从1~24小时中适当选择。

在使用了上述加成聚合性单体、含有式(2)所示的结构单元的聚合物的制造中，在使用具有式(1)所示的被保护的羧基的加成聚合性单体和其他加成聚合性单体的情况下，作为其使用比例，即，具有式(1)所示的被保护的羧基的加成聚合性单体/其他加成聚合性单体，以质量比计，例如为20/1~1/20、10/1~1/10，优选为5/1~1/5，或3/1~1/3。另外，作为其使用比例，即，具有式(1)所示的被保护的羧基的加成聚合性单体:其他加成聚合性单体，

以摩尔比计, 例如为 0.95:0.05 ~ 0.05:0.95, 或者为 0.90:0.10 ~ 0.10:0.90, 或者为 0.80:0.20 ~ 0.20:0.80, 或者为 0.70:0.30 ~ 0.30:0.70。

作为在本发明的形成光刻用下层膜的组合物中使用的含有式(2)所示的结构单元的聚合物的重均分子量, 例如为 1000 ~ 500000, 另外例如为 1000 ~ 200000, 或者为 3000 ~ 150000, 或者 3000 ~ 50000。

在本发明的形成下层膜的组合物中, 在使用含有式(2)所示的结构单元的聚合物的情况下, 可以仅使用 1 种聚合物, 也可以将 2 种或其以上的聚合物组合使用。

在本发明的形成下层膜的组合物中使用的含有式(2)所示的结构单元的聚合物, 可以为无规聚合物、嵌段聚合物或接枝聚合物中的任一种。并且, 这样的聚合物, 可以通过自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合等的方法来制造。另外, 其方式可以列举出溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合、本体聚合等的方法。

作为在本发明的形成光刻用下层膜的组合物中含有的具有可以与羧基反应的基团的化合物, 只要是具有可与羧基反应形成化学键的基团的化合物, 就没有特别的限定。

作为可以与羧基反应的基团, 可以列举出例如, 环氧基、氧杂环丁烷基、噁唑啉基、环碳酸酯基、烷氧基甲硅烷基、烷氧基烷基、吡丙啶基、羟甲基、羟基、异氰酸酯基、缩醛基、羟基甲硅烷基、缩酮醇基、乙烯基醚基、氨基羟甲基、烷氧基甲基氨基、以及亚氨基等。

作为这样的化合物, 可以列举出例如, 具有三缩水甘油基-对氨基苯酚、四缩水甘油基间二甲苯二胺、四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷、双酚-A-二缩水甘油基醚、双酚-S-二缩水甘油基醚、间苯二酚二缩水甘油基醚、苯二甲酸二缩水甘油酯、新戊二醇二缩水甘油基醚、聚丙二醇二缩水甘油基醚、甲酚酚醛清漆聚缩水甘油基醚、四溴双酚-A-二缩水甘油基醚、双酚六氟丙酮二缩水甘油基醚、甘油三缩水甘油基醚、季戊四醇二缩水甘油基醚、三-(2,3-环氧丙基)-异氰脲酸酯、单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸

酯, 以及甲基丙烯酸缩水甘油酯等的具有环氧基的化合物。

另外, 作为具有环碳酸酯基的化合物, 可以列举出例如, 通过上述具有环氧基的化合物与二氧化碳的反应而得到的具有环碳酸酯基的化合物、1,2-丙二醇碳酸酯、苯基二氧杂环戊二烯酮、碳酸乙烯基亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸四氯亚乙酯、碳酸氯乙二醇酯、4-氯甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、碳酸1,2-二氯亚乙酯、4-(1-丙烯基氧甲基)-1,3-二氧戊环-2-酮、碳酸甘油酯、碳酸(氯甲基)亚乙酯、1-苄基甘油-2,3-碳酸酯、4,4-二甲基-5-亚甲基-1,3-二氧戊环-2-酮和碳酸3,3,3-三氟亚丙酯等。

作为具有异氰酸酯基的化合物, 可以列举出例如, 对苯撑二异氰酸酯、二异氰酸联苯酯、亚甲基双(苯基异氰酸酯)、甲基丙烯酸-2-异氰酸酯乙酯、1,4-环己二基二异氰酸酯、1,3,5-三(6-异氰酸酯己基)三嗪三酮、1-异氰酸萘酯、二异氰酸-1,5-萘酯、异氰酸-1-丁酯、异氰酸环己酯、异氰酸苄酯、异氰酸-4-氯苯酯、异氰酸酯三甲基硅烷和异氰酸己酯等。

作为具有烷氧基甲硅烷基的化合物, 可以列举出例如, 三乙氧基辛基硅烷、三[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]异氰脲酸酯、3-(三甲氧基甲硅烷基)-N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]-1-丙胺、甲基丙烯酸-3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、1,4-双(三甲氧基甲硅烷基乙基)苯、苯基三乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)马来酸酯、3-(2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、三甲氧基-2-(3,4-环氧环己基)乙基硅烷、甲基丙烯酸-3-三甲氧基甲硅烷基丙基酯、三甲氧基丙基硅烷、4-(氯甲基)苯基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、三乙氧基-正十二烷基硅烷, 以及2-巯基乙基三乙氧基硅烷等。

作为在本发明的形成下层膜的组合物中含有的具有可以与羧基反应的基团的化合物, 另外可以使用具有至少2个式(3)所示的基团的化合物。在式(3)中,  $R_5$  表示氢原子、碳原子数为1~6的烷基或者 $-CH_2OR_7$ (式中 $R_7$ 表示氢原子或碳原子数为1~10的烷基),  $R_6$  表示氢原子或碳原子数为1~10的烷基。作为烷基, 可以列举出甲基、乙基、正丁基、正辛基、异丙基、

叔丁基、2-乙基己基，以及环己基等。

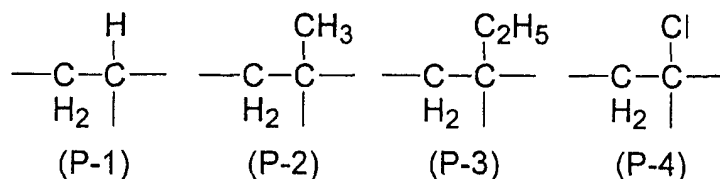
作为这样的化合物，可以列举出，氨基的氢原子被羟甲基或烷氧基甲基所取代的三聚氰胺化合物、脲化合物、甘脲化合物和苯脲胺化合物等。作为具体的例子，可以列举出六甲氧基甲基三聚氰胺、四甲氧基甲基苯脲胺、1,3,4,6-四(丁氧基甲基)甘脲、1,3,4,6-四(羟甲基)甘脲、1,3-双(羟甲基)脲、1,1,3,3-四(丁氧基甲基)脲、1,1,3,3-四(甲氧基甲基)脲、1,3-双(羟基甲基)-4,5-二羟基-2-咪唑啉酮和 1,3-双(甲氧基甲基)-4,5-二甲氧基-2-咪唑啉酮等，另外，可以列举出，三井サイテック(株)制甲氧基甲基型三聚氰胺化合物(商品名サイメル300、サイメル301、サイメル303、サイメル350)、丁氧基甲基型三聚氰胺化合物(商品名マイコート506、マイコート508)、甘脲化合物(商品名サイメル1170、パウダーリンク1174)等的化合物、甲基化脲树脂(商品名UFR65)、丁基化脲树脂(商品名UFR300、U-VAN10S60、U-VAN10R、U-VAN11HV)、大日本インキ化学工业(株)制脲/甲醛类树脂(高缩合型，商品名ベッカミンJ-300S、ベッカミンP-955、ベッカミンN)等。另外，也可以是通过使氨基的氢原子被羟甲基或烷氧基甲基取代的三聚氰胺化合物、脲化合物、甘脲化合物和苯脲胺化合物进行缩合而得到的化合物。可以列举出例如，美国专利6323310号所述的，由三聚氰胺化合物(商品名サイメル303)和苯脲胺化合物(商品名サイメル1123)制造的高分子量的化合物。

作为在本发明的形成下层膜的组合物中含有的具有至少2个式(3)所示的基团的化合物，另外可以使用下述聚合物，即，使用被N-羟基甲基-丙烯酰胺、N-甲氧基甲基-甲基丙烯酰胺、N-乙氧基甲基-丙烯酰胺和N-丁氧基甲基-甲基丙烯酰胺等的羟甲基或烷氧基甲基取代的丙烯酰胺化合物或甲基丙烯酰胺化合物而制造出的聚合物。这样的聚合物可以仅由被羟基甲基或烷氧基甲基取代的丙烯酰胺化合物或甲基丙烯酰胺化合物来制造，另外，也可以通过与上述丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物、丙烯酰胺化合物、甲基丙烯酰胺化合物、乙烯基化合物、苯乙烯化合物、马来酰亚胺化合物、马来酸酐和丙烯腈等其他加成聚合性单体组合来制造。在聚合

物的制造中, 在使用其他加成聚合性单体时, 作为其使用比例, 即, 被羟基甲基或烷氧基甲基取代的丙烯酰胺化合物或甲基丙烯酰胺化合物/其他加成聚合性单体, 以质量比计, 例如为 20/1 ~ 1/20、10/1 ~ 1/10, 优选为 5/1 ~ 1/5, 或 3/1 ~ 1/3。另外, 作为其使用比例, 即, 被羟基甲基或烷氧基甲基取代的丙烯酰胺化合物或甲基丙烯酰胺化合物:其他加成聚合性单体, 以摩尔比计, 例如为 0.95:0.05 ~ 0.05:0.95, 或者为 0.90:0.10 ~ 0.10:0.90, 或者为 0.80:0.20 ~ 0.20:0.80, 或者为 0.70:0.30 ~ 0.30:0.70。

作为这样的聚合物, 可以列举出例如, 聚(N-丁氧基甲基丙烯酰胺)、N-丁氧基甲基-丙烯酰胺与苯乙烯的共聚物、N-羟甲基-甲基丙烯酰胺与甲基丙烯酸甲酯的共聚物、N-乙氧基甲基-甲基丙烯酰胺与甲基丙烯酸苄酯的共聚物、以及 N-丁氧基甲基-丙烯酰胺与甲基丙烯酸苄酯与甲基丙烯酸-2-羟丙酯的共聚物等。作为这样的聚合物的重均分子量, 例如为 1000 ~ 500000, 另外例如为 1000 ~ 200000, 或者为 3000 ~ 150000, 或者 3000 ~ 50000。聚合物可以仅使用一种聚合物, 另外也可以将 2 种或其以上的聚合物组合使用。

作为在本发明的形成光刻用下层膜的组合中含有的具有可以与羧基反应的基团的化合物, 另外可以使用含有选自式(4)、式(5)、式(6)、式(7)、式(8)和式(9)中的至少一种结构单元的聚合物。式中, P 表示构成聚合物主链的键合基团, Q 表示直接键或连接基团, R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub> 和 R<sub>11</sub> 分别表示氢原子或碳原子数为 1 ~ 6 的烷基, x 表示 0 或 1。作为 P, 只要是构成聚合物主链的键合基团, 就没有特别的限定。作为 P, 可以列举出例如, 下述式 (P-1) ~ 式(P-4)。作为 Q, 可以列举出, 含有选自亚苯基、-C(=O)-、-CH<sub>2</sub>-、-NH-和-O-中的至少 1 种连接基团的连接基团或者直接键。作为 Q 的具体例, 例如有亚苯基、-C(=O)-O-和-C(=O)-O-CH<sub>2</sub>-等。



这样的聚合物可以使用具有环氧基、氧杂环丁烷基、噁唑啉基、环碳



酸酯基、烷氧基甲硅烷基或者异氰酸酯基的加成聚合性单体来制造。并且，在聚合物的制造中，可以组合使用上述丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物、丙烯酰胺化合物、甲基丙烯酰胺化合物、乙烯基化合物、苯乙烯化合物、马来酰亚胺化合物、马来酸酐和丙烯腈等其他加成聚合性单体。在聚合物的制造中，在使用其他加成聚合性单体的情况下，作为其使用比例，即，具有环氧基、氧杂环丁烷基、噁唑啉基、环碳酸酯基、烷氧基甲硅烷基或者异氰酸酯基的加成聚合性单体/其他加成聚合性单体，以质量比计，例如为 20/1 ~ 1/20、10/1 ~ 1/10，优选为 5/1 ~ 1/5，或 3/1 ~ 1/3。另外，作为其使用比例，即，具有环氧基、氧杂环丁烷基、噁唑啉基、环碳酸酯基、烷氧基甲硅烷基或者异氰酸酯基的加成聚合性单体：其他加成聚合性单体，以摩尔比计，例如为 0.95:0.05 ~ 0.05:0.95，或者为 0.90:0.10 ~ 0.10:0.90，或者为 0.80:0.20 ~ 0.20:0.80，或者为 0.70:0.30 ~ 0.30:0.70。

作为具有环氧基的加成聚合性单体，可以列举出例如，丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸环氧甘油酯等。

作为具有氧杂环丁烷基的加成聚合性单体，可以列举出例如，甲基丙烯酸(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲酯、丙烯酸-3-氧杂环丁烷基甲酯、甲基丙烯酸(3-甲基-3-氧杂环丁烷基)甲酯、丙烯酸氧杂环丁烷-2-基甲酯和甲基丙烯酸氧杂环丁烷-2-基甲酯等。

作为具有噁唑啉基的加成聚合性单体，可以列举出例如，2-异丙烯基-2-噁唑啉等。

作为具有环碳酸酯基的加成聚合性单体，可以列举出例如，碳酸乙烯基亚乙酯等。

作为具有烷氧基甲硅烷基的加成聚合性单体，可以列举出例如，乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧丙基甲基二乙氧基硅烷和 3-丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷等。

作为具有异氰酸酯基的加成聚合性单体，可以列举出例如，甲基丙烯酸-2-异氰酸酯乙酯和异氰酸烯丙酯等。

作为含有式(4)的结构单元的聚合物, 另外可以通过具有羟基的聚合物与表氯醇、甲苯磺酸缩水甘油酯等具有环氧基的化合物的反应来制造。可以列举出例如, 由苯酚酚醛清漆和表氯醇制造的环氧苯酚酚醛清漆、其他环氧甲酚酚醛清漆、以及环氧萘酚酚醛清漆等。

作为含有选自式(4)、式(5)、式(6)、式(7)、式(8)和式(9)中的至少一种结构单元的聚合物的重均分子量, 例如为 1000~500000, 另外例如为 1000~200000, 或者为 3000~150000, 或者 3000~50000。聚合物可以仅使用一种聚合物, 也可以将 2 种或其以上的聚合物组合使用。

在本发明的形成下层膜的组合物中, 作为具有式(1)所示的被保护的羧基的化合物与具有可以与羧基反应的基团的化合物的含有比例, 即, 具有式(1)所示的被保护的羧基的化合物/具有可以与羧基反应的基团的化合物, 以质量比计, 例如为 10/1~1/10, 优选为 5/1~1/5, 或者为 3/1~1/3, 或者为 2/1~1/2。

本发明的形成下层膜的组合物, 含有: 具有可以与羧基反应的基团和式(1)所示的被保护的羧基的化合物、和溶剂。

作为可以与羧基反应的基团, 可以列举出与上述同样的基团。

作为这样的化合物, 可以列举出例如, 可以由具有烯烃部分和羧基的化合物来制造的、具有式(1)所示的被保护的羧基和环氧基的化合物。在使羧基与式(15)的化合物反应后, 将烯烃部分环氧化, 由此可以制造出具有式(1)所示的被保护的羧基和环氧基的化合物。

另外, 作为具有可以与羧基反应的基团和式(1)所示的被保护的羧基的化合物, 可以列举出, 具有式(1)所示的被保护的羧基和式(3)所示的基团的聚合物。这样的聚合物, 例如可以通过具有式(1)所示的被保护的羧基的加成聚合性单体与被羟甲基或烷氧基甲基取代的丙烯酰胺化合物或甲基丙烯酰胺化合物的聚合反应来制造, 所述加成聚合性单体为甲基丙烯酸-1-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸-1-异丙氧基乙酯、甲基丙烯酸-1-正己基氧基乙酯和四氢-2H-吡喃-2-基-甲基丙烯酸酯等的甲基丙烯酸半缩醛酯化合物, 丙烯酸-1-甲氧基乙酯、丙烯酸-1-叔丁氧基乙酯、丙烯

酸-1-异丙氧基乙酯、丙烯酸-1-正丁氧基乙酯和四氢-2H-吡喃-2-基-丙烯酸酯等的丙烯酸半缩醛酯化合物, 1-乙氧基乙基-4-乙烯基苯甲酸酯、双(1-乙氧基乙基)马来酸酯和甲基(1-乙氧基乙基)马来酸酯等, 所述丙烯酰胺化合物或甲基丙烯酰胺化合物为 N-羟甲基-丙烯酰胺、N-甲氧基甲基-甲基丙烯酰胺、N-乙氧基甲基-丙烯酰胺和 N-丁氧基甲基-甲基丙烯酰胺等。在聚合物的制造中, 根据需要, 可以使用上述那样的其他加成聚合性单体。在聚合物的制造中使用的上述具有式(1)所示的被保护的羧基的加成聚合性单体与被羟甲基或烷氧基甲基取代的丙烯酰胺化合物或甲基丙烯酰胺化合物的比例, 即, 具有式(1)所示的被保护的羧基的加成聚合性单体/被羟甲基或烷氧基甲基取代的丙烯酰胺化合物或甲基丙烯酰胺化合物, 以质量比计, 例如为 20/1 ~ 1/20、10/1 ~ 1/10, 优选为 5/1 ~ 1/5, 或 3/1 ~ 1/3。另外, 作为其使用比例, 即, 具有式(1)所示的被保护的羧基的加成聚合性单体:被羟甲基或烷氧基甲基取代的丙烯酰胺化合物或甲基丙烯酰胺化合物, 以摩尔比计, 例如为 0.95:0.05 ~ 0.05:0.95, 或者为 0.90:0.10 ~ 0.10:0.90, 或者为 0.80:0.20 ~ 0.20:0.80, 或者为 0.70:0.30 ~ 0.30:0.70。

并且, 在使用上述其他加成聚合性单体的情况下, 其比例, 相对于在聚合物的制造中使用的单体的全量, 例如为 0.5 ~ 80 质量%、1 ~ 70 质量%, 或者为 5 ~ 50 质量%。这样的聚合物, 例如, 可以通过使用了聚合引发剂的上述方法来制造。作为这样的聚合物的重均分子量, 例如为 1000 ~ 500000, 另外例如为 1000 ~ 200000, 或者为 3000 ~ 150000, 或者为 3000 ~ 50000。聚合物可以仅使用一种聚合物, 也可以将 2 种或其以上的聚合物组合使用。

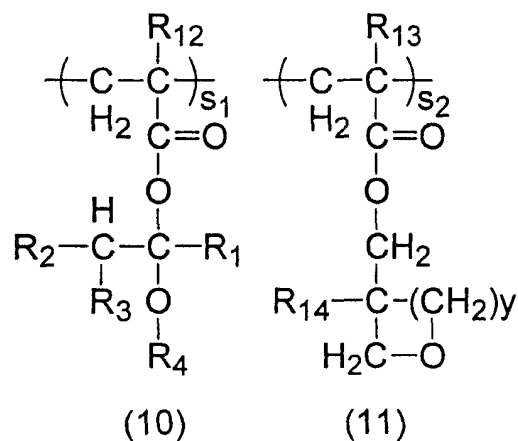
作为具有可以与羧基反应的基团和式(1)所示的被保护的羧基的化合物, 还可以使用含有式(2)所示的结构单元和选自式(4)、式(5)、式(6)、式(7)、式(8)和式(9)中的至少一种结构单元的聚合物。这样的聚合物, 例如, 可以通过上述具有式(1)所示的被保护的羧基的加成聚合性单体与上述具有环氧基、氧杂环丁烷基、噁唑啉基、环碳酸酯基、烷氧基甲硅烷基或异氰酸酯基的加成聚合性单体的聚合反应来制造。在聚合物的制造中, 根据需要,

可以合并使用上述其他加成聚合性单体、或上述被羟甲基或烷氧基甲基取代的丙烯酰胺化合物或甲基丙烯酰胺化合物。

在聚合物的制造中使用的上述具有式(1)所示的被保护的羧基的加成聚合性单体与具有环氧基、氧杂环丁烷基、噁唑啉基、环碳酸酯基、烷氧基甲硅烷基或异氰酸酯基的加成聚合性单体的比例，即，具有式(1)所示的被保护的羧基的加成聚合性单体/具有环氧基、氧杂环丁烷基、噁唑啉基、环碳酸酯基、烷氧基甲硅烷基或异氰酸酯基的加成聚合性单体，以质量比计，例如为 20/1 ~ 1/20、10/1 ~ 1/10，优选为 5/1 ~ 1/5，或 3/1 ~ 1/3。另外，作为其使用比例，即，具有式(1)所示的被保护的羧基的加成聚合性单体:具有环氧基、氧杂环丁烷基、噁唑啉基、环碳酸酯基、烷氧基甲硅烷基或异氰酸酯基的加成聚合性单体，以摩尔比计，例如为 0.95:0.05 ~ 0.05:0.95，或者为 0.90:0.10 ~ 0.10:0.90，或者为 0.80:0.20 ~ 0.20:0.80，或者为 0.70:0.30 ~ 0.30:0.70。

并且，在使用上述其他加成聚合性聚合物、被羟甲基或烷氧基甲基取代的丙烯酰胺化合物或甲基丙烯酰胺化合物的情况下，其比例，相对于在聚合物的制造中使用的单体的全量，例如为 0.5 ~ 80 质量%、为 1 ~ 70 质量%，或者为 5 ~ 50 质量%。这样的聚合物，例如，可以通过使用了聚合引发剂的上述方法来制造。

作为具有可以与羧基反应的基团和式(1)所示的被保护的羧基的化合物，还可以列举出含有式(10)和式(11)



所示的结构单元的聚合物。式中， $\text{R}_{12}$  和  $\text{R}_{13}$  分别表示氢原子或甲基。 $\text{R}_{14}$

表示氢原子、甲基或乙基。Y表示0或1， $s_1$ 和 $s_2$ 表示构成聚合物的各结构单元的摩尔比。 $s_1$ 为0.05~0.95，或者为0.10~0.90，或者为0.20~0.80，或者为0.30~0.70。 $s_2$ 为0.05~0.95，或者为0.10~0.90，或者为0.20~0.80，或者为0.30~0.70。条件是， $0.1 \leq s_1 + s_2 \leq 1$ ，或者 $0.2 \leq s_1 + s_2 \leq 1$ ，或者 $0.4 \leq s_1 + s_2 \leq 1$ ，或者 $0.6 \leq s_1 + s_2 \leq 1$ 。

含有式(10)和式(11)所示的结构单元的聚合物，可以利用上述甲基丙烯酸半缩醛酯化合物或丙烯酸半缩醛酯化合物和上述具有环氧基的加成聚合性单体或具有氧杂环丁烷基的加成聚合性单体来制造。

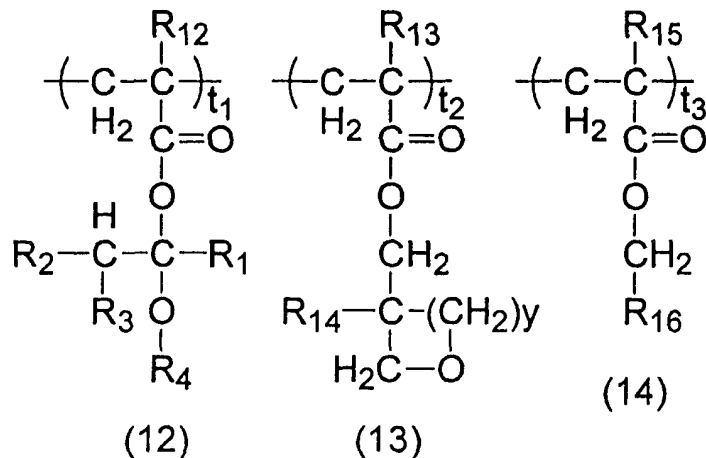
另外，在含有式(10)和式(11)所示的结构单元的聚合物的制造中，可以共同使用上述丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物、丙烯酰胺化合物、甲基丙烯酰胺化合物、乙烯基化合物、苯乙烯化合物、马来酰亚胺化合物、马来酸酐和丙烯腈等其他加成聚合性单体。在使用其他加成聚合性单体的情况下，式(10)和式(11)所示的结构单元在聚合物中的比例（摩尔比），在满足上述 $s_1$ 和 $s_2$ 的范围内。

作为在本发明的形成光刻用下层膜的组合物中含有的具有式(10)和式(11)所示的结构单元的聚合物，有时是仅由式(10)和式(11)所示的结构单元构成的聚合物。

另外，作为在本发明的形成光刻用下层膜的组合物中含有的具有式(10)和式(11)所示的结构单元的聚合物，有时是下述聚合物，即，除了式(10)和式(11)所示的结构单元之外，在式(10)和式(11)所示的结构单元在聚合物中的比例（摩尔比）在满足上述 $s_1$ 和 $s_2$ 的范围内，还含有来源于其他加成聚合性单体的其他结构单元的聚合物。例如有时为下述聚合物，即，在聚合物中，式(10)的结构单元的比例（摩尔比）为0.10，式(11)的结构单元的比例（摩尔比）为0.60，并且其他结构单元的比例（摩尔比）为0.30。另外，例如有时为下述聚合物，即，在聚合物中，式(10)的结构单元的比例（摩尔比）为0.50，式(11)的结构单元的比例（摩尔比）为0.40，并且其他结构单元的比例（摩尔比）为0.10。

作为具有可以与羧基反应的基团和式(1)所示的被保护的羧基的化合

物，还可以列举出含有式(12)、式(13)和式(14)



所示的结构单元的聚合物。式中， $\text{R}_{12}$ 、 $\text{R}_{13}$ 和 $\text{R}_{14}$ 具有如前述相同的含义， $\text{R}_{15}$ 表示氢原子或甲基， $\text{R}_{16}$ 表示氢原子、碳原子数为1~6的烷基、苯基、萘基或蒽基。 $t_1$ 、 $t_2$ 和 $t_3$ 表示构成聚合物的各结构单元的摩尔比。 $t_1$ 为0.05~0.90，或者为0.15~0.80，或者为0.25~0.60。 $t_2$ 为0.05~0.90，或者为0.15~0.80，或者为0.25~0.60。 $t_3$ 为0.05~0.90，或者为0.05~0.70，或者为0.15~0.50。条件是， $0.15 \leq t_1 + t_2 + t_3 \leq 1$ ，或者  $0.35 \leq t_1 + t_2 + t_3 \leq 1$ ，或者  $0.65 \leq t_1 + t_2 + t_3 \leq 1$ 。作为碳原子数为1~6的烷基的具体例子，例如有甲基、乙基、异丙基、正己基和环戊基等。

含有式(12)、式(13)和式(14)所示的结构单元的聚合物可以由上述甲基丙烯酸半缩醛酯化合物或丙烯酸半缩醛酯化合物，和上述具有环氧基的加成聚合性单体或具有氧杂环丁烷基的加成聚合性单体，和能够带来式(14)的结构单元的单体来制造。作为能够带来式(14)的结构单元的单体，可以列举出例如，丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸正己酯、丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸萘基甲酯、丙烯酸蒽基甲酯以及甲基丙烯酸蒽基甲酯等。

另外，在含有式(12)、式(13)和式(14)所示的结构单元的聚合物的制造中，可以共同使用上述丙烯酸酯化合物、甲基丙烯酸酯化合物、丙烯酰胺化合物、甲基丙烯酰胺化合物、乙烯基化合物、苯乙烯化合物、马来酰亚胺化合物、马来酸酐和丙烯腈等其他加成聚合性单体。在使用其他加成聚合性单体的情况下，式(12)、式(13)和式(14)所示的结构单元在聚合物中的比例（摩

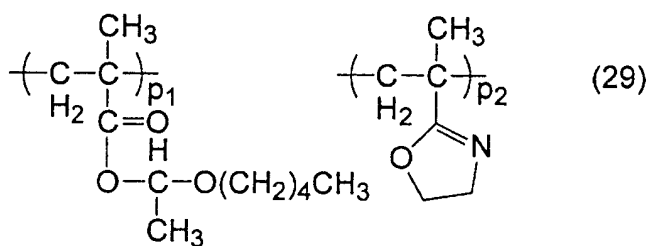
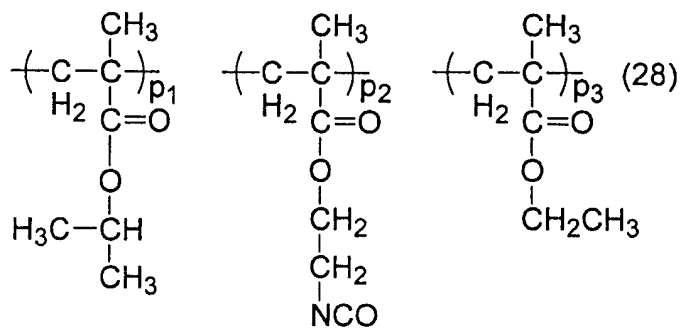
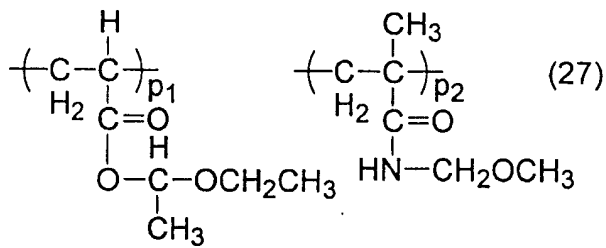
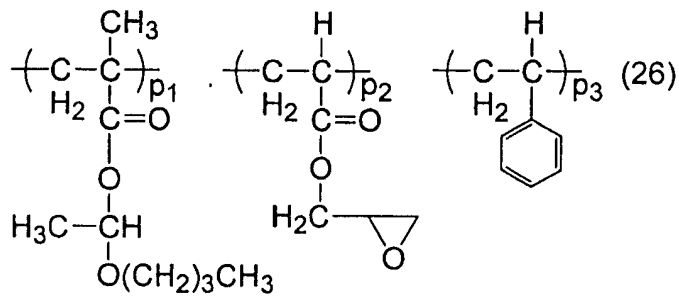
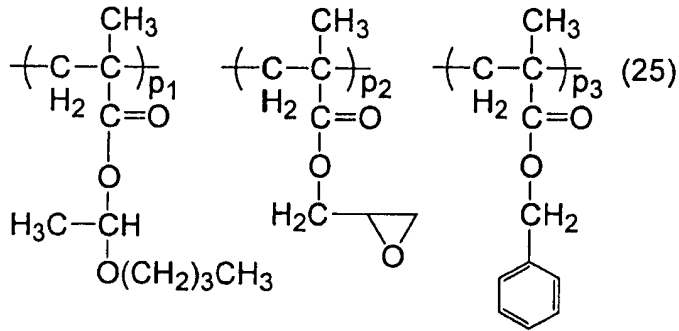
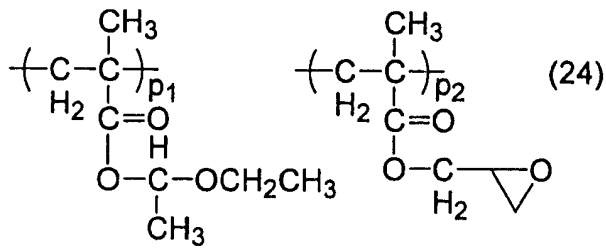
尔比), 在满足上述  $t_1$ 、 $t_2$  和  $t_3$  的范围内使用。

作为在本发明的形成光刻用下层膜的组合物中含有的具有式(12)、式(13)和式(14)所示的结构单元的聚合物, 有时是仅由式(12)、式(13)和式(14)所示的结构单元构成的聚合物。

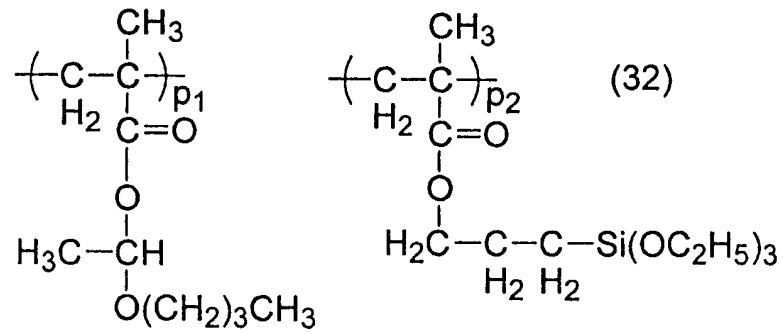
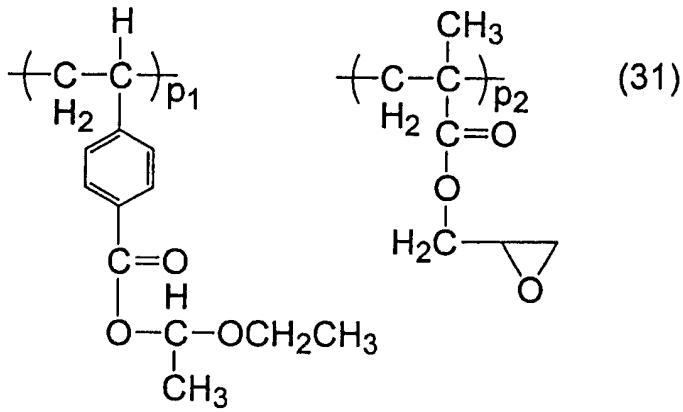
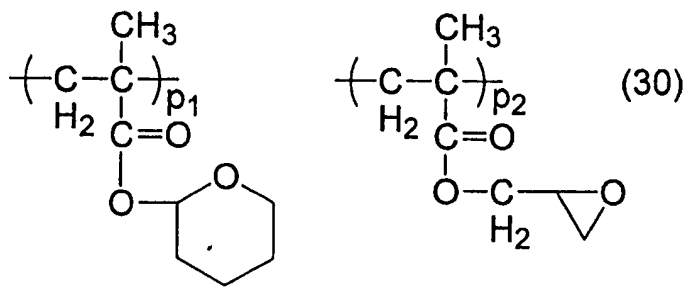
另外, 作为在本发明的形成下层膜的组合物中含有的具有式(12)、式(13)和式(14)所示的结构单元的聚合物, 有时是下述聚合物, 即, 除了式(12)、式(13)和式(14)所示的结构单元之外, 在式(12)、式(13)和式(14)所示的结构单元在聚合物中的比例(摩尔比)在满足上述  $t_1$ 、 $t_2$  和  $t_3$  的范围内, 含有来源于其他加成聚合性单体的其他结构单元的聚合物。例如有时为下述聚合物, 即, 在聚合物中, 式(12)的结构单元的比例(摩尔比)为 0.25, 式(13)的结构单元的比例(摩尔比)为 0.35, 式(14)的结构单元的比例(摩尔比)为 0.05, 并且其他结构单元的比例(摩尔比)为 0.35。另外, 例如有时为下述聚合物, 即, 在聚合物中, 式(12)的结构单元的比例(摩尔比)为 0.35, 式(13)的结构单元的比例(摩尔比)为 0.45, 式(14)的结构单元的比例(摩尔比)为 0.15, 并且其他结构单元的比例(摩尔比)为 0.05。

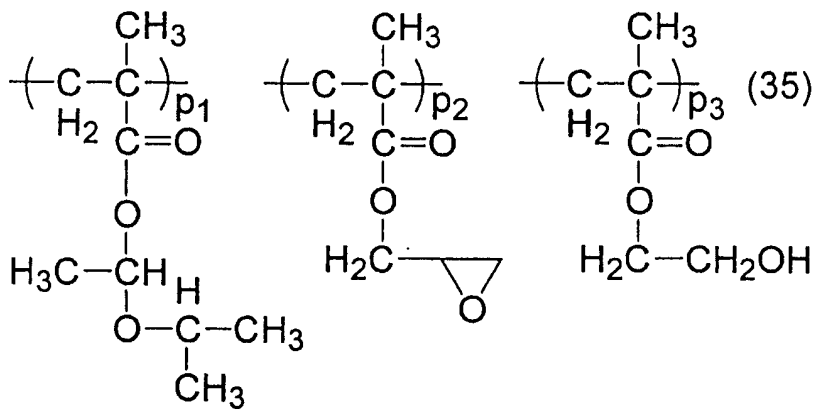
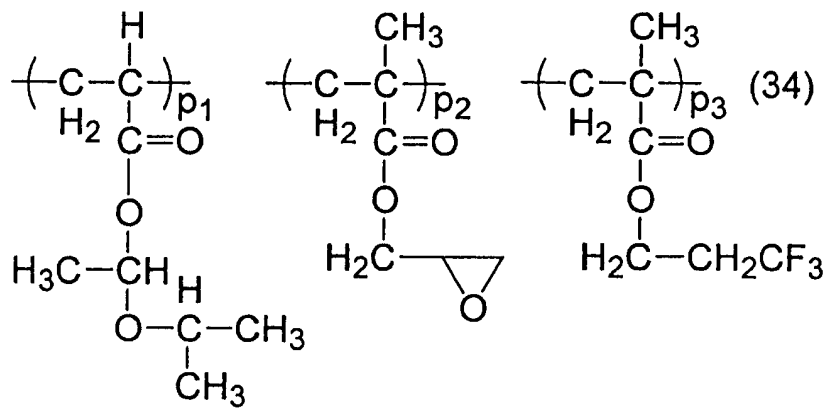
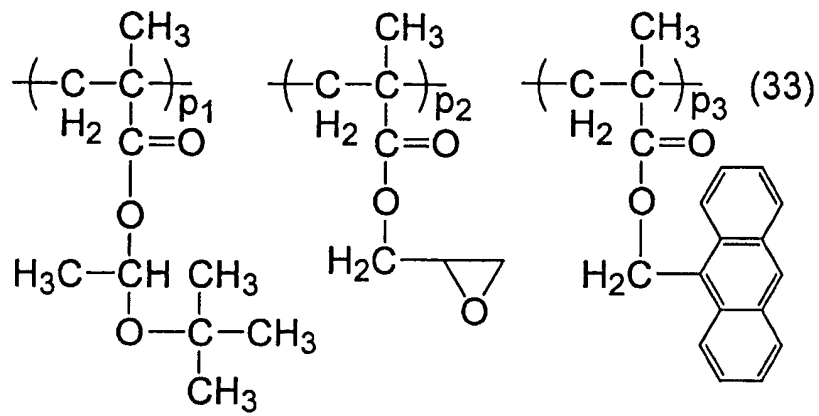
作为这样的聚合物的重均分子量, 例如为 1000 ~ 500000, 另外例如为 1000 ~ 200000, 或者为 3000 ~ 150000, 或者 3000 ~ 50000。聚合物可以仅使用一种聚合物, 也可以将 2 种或其以上的聚合物组合使用。

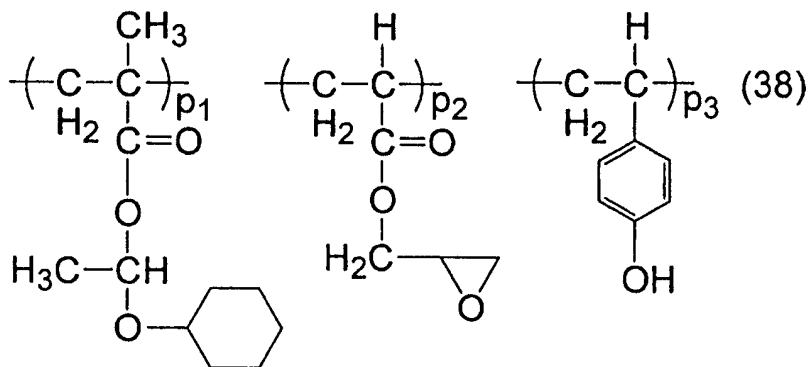
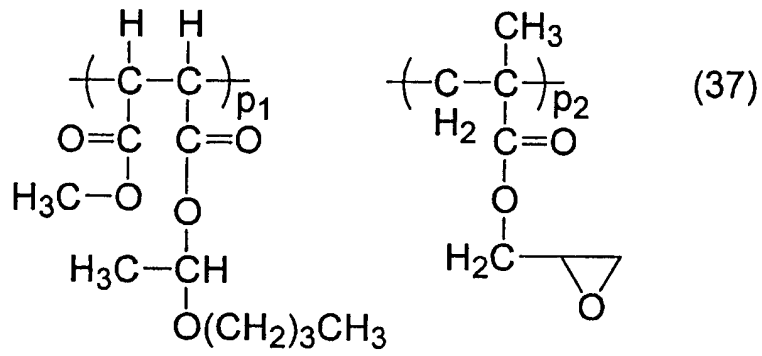
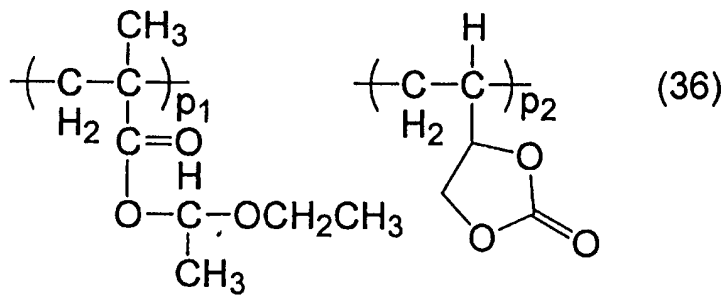
作为在本发明的形成光刻用下层膜的组合物中含有的、具有可以与羧基反应的基团和式(1)所示的被保护的羧基的化合物, 可以列举出例如, 式(24)~式(52)的聚合物(式中  $p_1$ 、 $p_2$ 、 $p_3$  和  $p_4$  表示聚合物中的各结构单元的比例(摩尔比))。

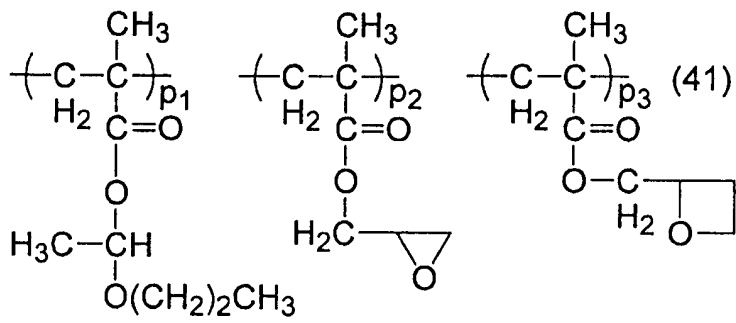
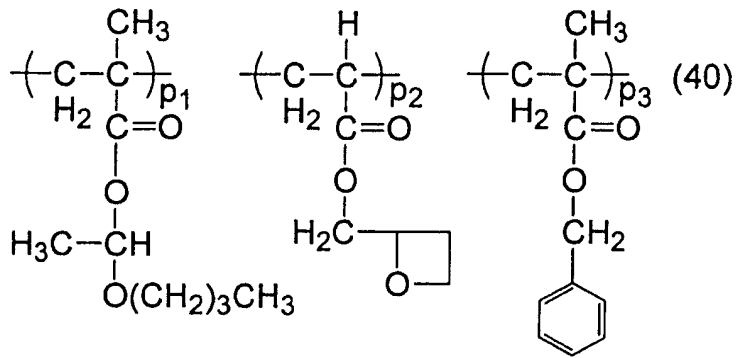
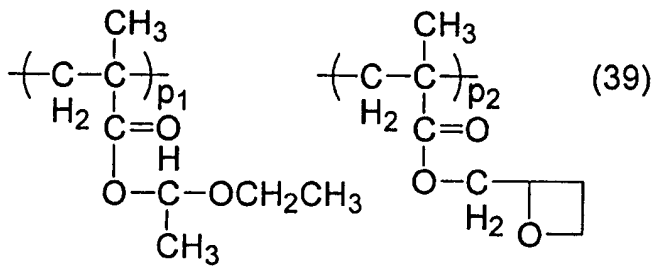


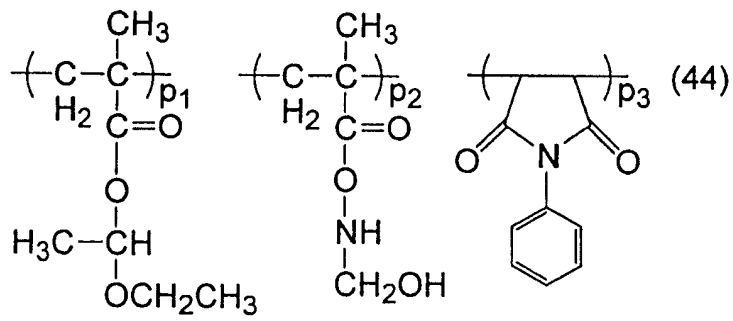
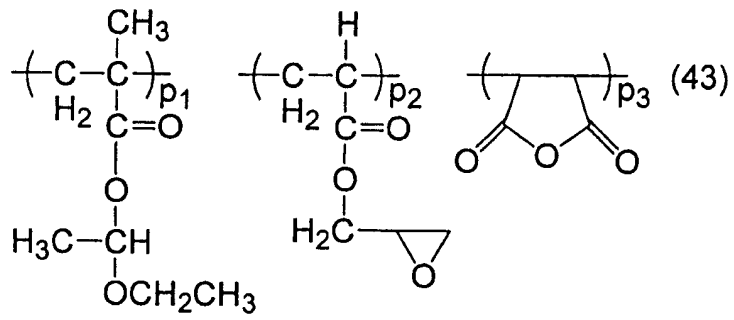
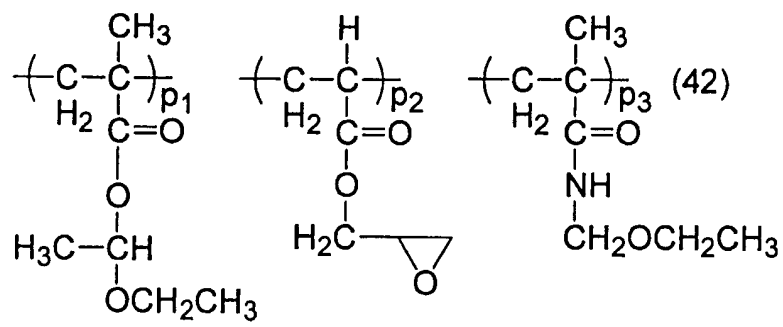


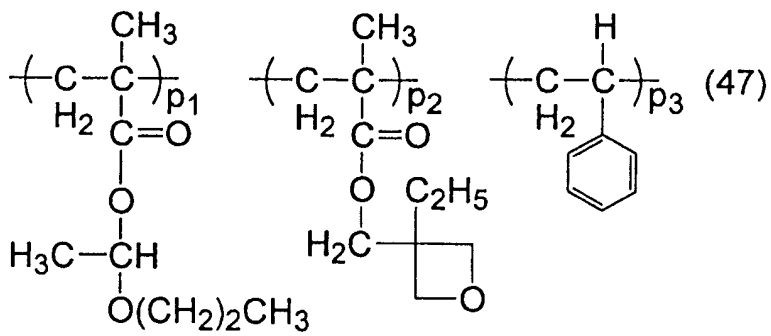
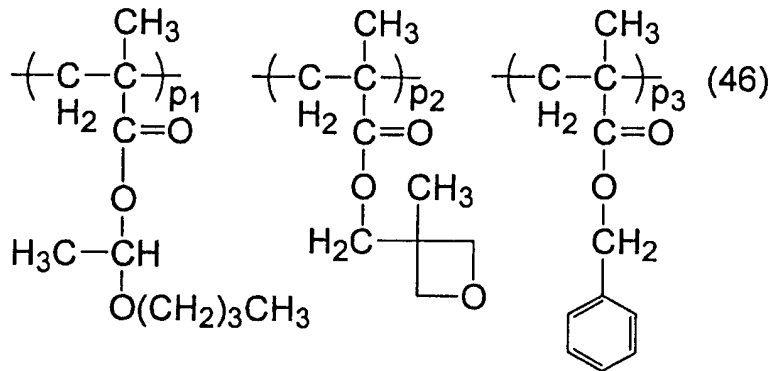
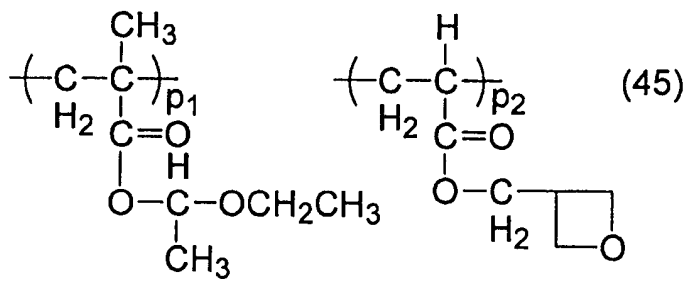


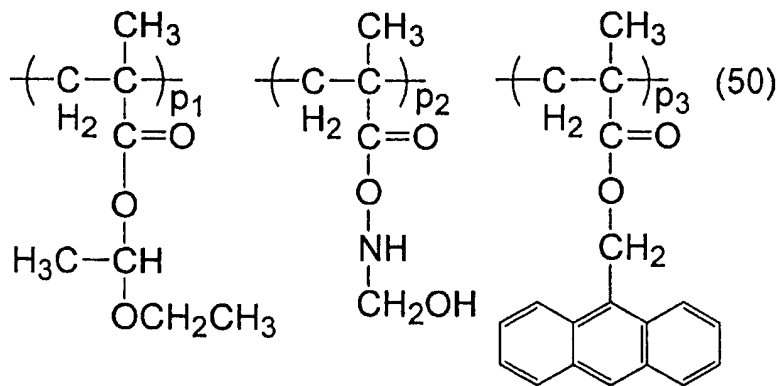
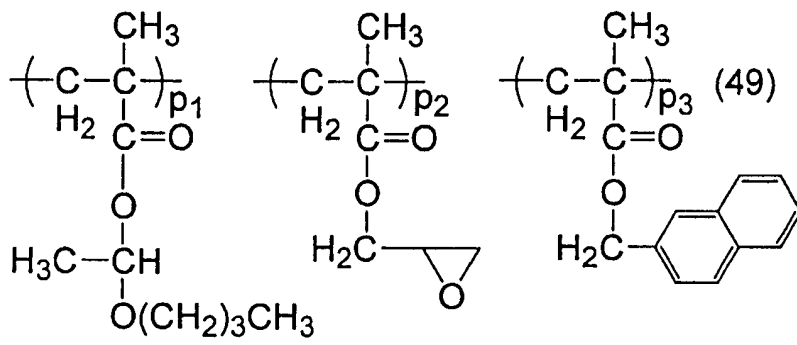
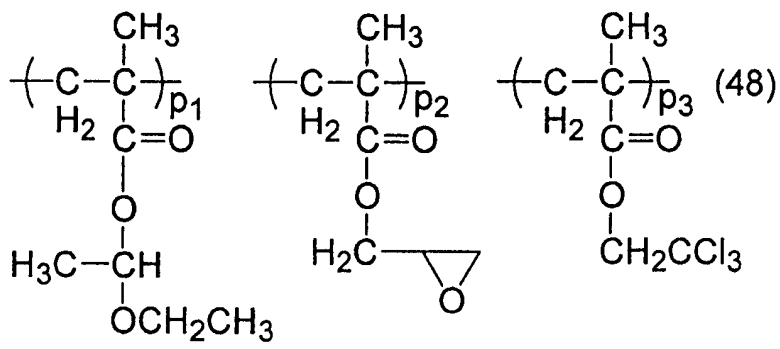


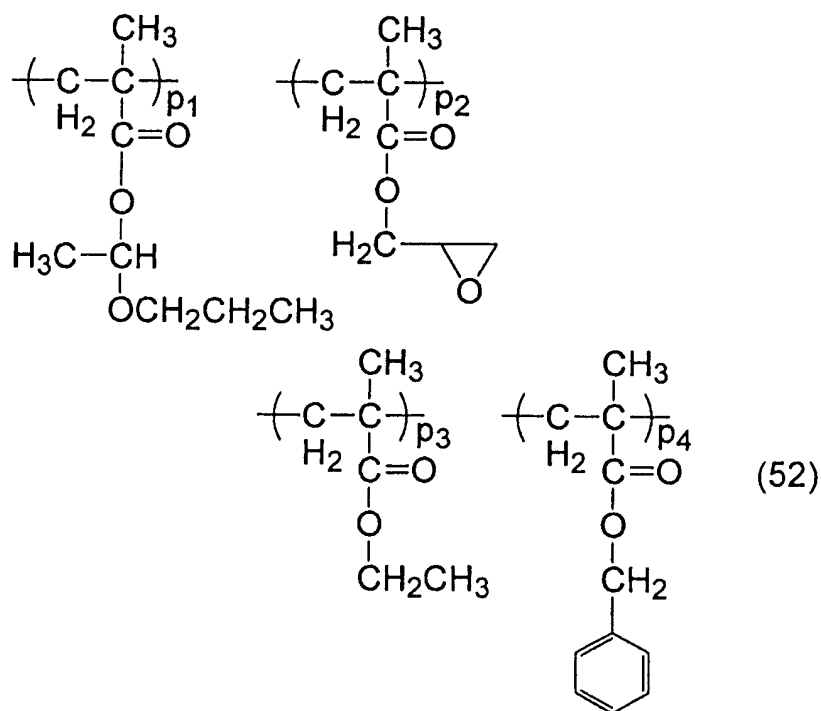
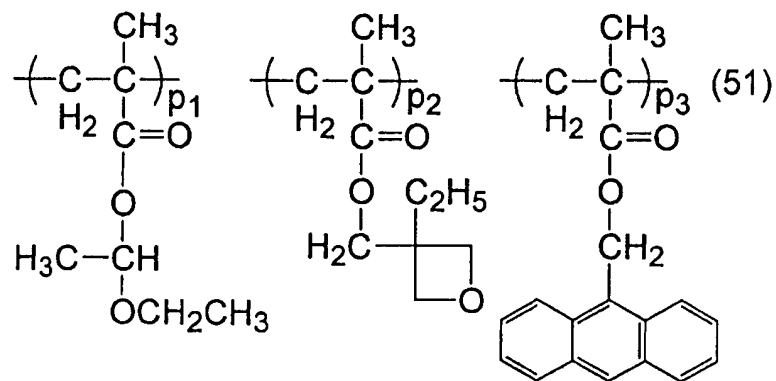












在本发明的形成下层膜的组合物中，可以添加吸光性化合物、表面活性剂、流变调节剂和粘结辅助剂等。

作为吸光性化合物，只要是对设置在下层膜的上面的光致抗蚀剂层中的感光成分的感光特性波长区域中的光具有高的吸收能、能够防止由于从基板上的反射而产生的驻波或由基板表面的不平而导致的漫反射的化合物，就可以没有限定地使用。

作为这样的吸光性化合物，可以使用例如，二苯甲酮化合物、苯并三唑化合物、偶氮化合物、萘化合物、蒽化合物、蒹醌化合物、三嗪化合物、三嗪三酮化合物、喹啉化合物等。使用萘化合物、蒽化合物、三嗪化合物、三嗪三酮化合物。并且，作为吸光性化合物，优选使用具有羧基或酚性羟





这些吸光性化合物可以仅使用1种,也可以将2种或其以上组合使用。在本发明的形成下层膜的组合物中含有吸光性化合物的情况下,其添加量,在固体成分中,小于等于30%质量,例如为1~20%质量,或者为1~10%质量。

本发明的形成光刻用下层膜的组合物可以含有表面活性剂。作为表面活性剂,可以列举出例如,聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯十八烷基醚、聚氧乙烯十六烷基醚、聚氧乙烯油基醚等的聚氧乙烯烷基醚类,聚氧乙烯辛基苯酚醚、聚氧乙烯壬基苯酚醚等的聚氧乙烯烷基烯丙基醚类,聚氧乙烯·聚氧丙烯嵌段共聚物类,失水山梨糖醇单月桂酸酯、失水山梨糖醇单棕榈酸酯、失水山梨糖醇单硬脂酸酯、失水山梨糖醇单油酸酯、失水山梨糖醇三油酸酯、失水山梨糖醇三硬脂酸酯等的失水山梨糖醇脂肪酸酯类,聚氧乙烯失水山梨糖醇单月桂酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇单棕榈酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇单硬脂酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇三油酸酯、聚氧乙烯失水山梨糖醇三硬脂酸酯等的聚氧乙烯失水山梨糖醇脂肪酸酯类等的非离子表面活性剂,エフトップ EF301、EF303、EF352((株)トーケムプロダクツ制)、メガファック F171、F173(大日本インキ化学工业(株)制)、フロラード FC430、FC431(住友スリーエム(株)制)、アサヒガード AG710、サーフロン S-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106(旭硝子(株)制)等的氟类表面活性剂,以及有机硅氧烷聚合物 K P 341(信越化学工业(株)制)等。这些表面活性剂的配合量,在本发明的形成下层膜的组合物全体成分中,通常为小于等于0.2%质量,优选为小于等于0.1%质量。这些表面活性剂可以单独添加,也可以将2种或其以上组合添加。

为了使光刻工艺中被覆在上层的光致抗蚀剂与下层膜的酸度一致,可以在本发明的形成光刻用下层膜的组合物中添加光酸发生剂。作为光酸发生剂,可以列举出例如,鎘盐化合物、磺酰亚胺化合物和二磺酰重氮基甲烷化合物等。

作为鎘盐化合物,可以列举出,二苯基六氟磷酸碘鎘盐、二苯基三氟

甲磺酸碘鎓盐、二苯基九氟正丁磺酸碘鎓盐、二苯基全氟正辛磺酸碘鎓盐、二苯基樟脑磺酸碘鎓盐、双(4-叔丁基苯基)樟脑磺酸碘鎓盐和双(4-叔丁基苯基)三氟甲磺酸碘鎓盐等的碘鎓盐化合物，以及三苯基六氟锑酸铊盐、三苯基九氟正丁磺酸铊盐、三苯基樟脑磺酸铊盐和三苯基三氟甲磺酸铊盐等的铊盐化合物等。

作为磺酰亚胺化合物，可以列举出例如，N-(三氟甲磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(九氟正丁磺酰氧基)琥珀酰亚胺、N-(樟脑磺酰氧基)琥珀酰亚胺以及N-(三氟甲磺酰氧基)萘二甲酰亚胺等。

作为二磺酰重氮甲烷化合物，可以列举出例如，双(三氟甲磺酰基)重氮甲烷、双(环己基磺酰基)重氮甲烷、双(苯基磺酰基)重氮甲烷、双(对甲苯磺酰基)重氮甲烷、双(2,4-二甲基苯磺酰基)重氮甲烷和甲磺酰基对甲苯磺酰基重氮甲烷等。

这些光酸发生剂可以仅使用1种，也可以将2种或其以上组合使用。在使用光酸发生剂的情况下，作为其含量，在形成下层膜的组合物的固体成分中，例如为20%质量或其以下，0.01~10%质量，或者为0.1~5%质量，或者为0.5~3%质量。

本发明的形成下层膜的组合物，另外根据需要，可以含有流变调节剂，粘结辅助剂等。

作为流变调节剂，可以列举出例如，苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯、苯二甲酸二异丁酯、苯二甲酸二己酯、苯二甲酸丁酯异癸酯、己二酸二正丁酯、己二酸二异丁酯、己二酸二异辛酯、己二酸辛酯癸酯、马来酸二正丁酯、马来酸二乙酯、马来酸二壬酯、油酸甲酯、油酸丁酯、油酸四氢糠酯、硬脂酸正丁酯和硬脂酸甘油酯等。这些流变调节剂，在形成下层膜的组合物的固体成分中，通常以小于10%质量的比例来添加。

作为粘结辅助剂，可以列举出例如，三甲基氯硅烷、二甲基乙烯基氯硅烷、甲基二苯基氯硅烷、氯甲基二甲基氯硅烷、三甲基甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、甲基二甲氧基硅烷、二甲基乙烯基乙氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅

烷、六甲基二硅氮烷、N,N'-双(三甲基甲硅烷基)脲、二甲基三甲基甲硅烷基胺、三甲基甲硅烷基咪唑、乙烯基三氯硅烷、 $\gamma$ -氯丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、苯并三唑、苯并咪唑、吡唑、咪唑、2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噁唑、尿唑、硫尿嘧啶、巯基咪唑、巯基嘧啶、1,1-二甲基脲、1,3-二甲基脲和硫脲等。这些粘结辅助剂，在形成下层膜的全体组合物的固体成分中，通常以小于2%质量的比例来添加。

在本发明的形成光刻用下层膜的组合物中，作为溶剂，可以使用各种溶剂。作为这样的溶剂，可以使用例如，乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二甘醇单甲基醚、二甘醇单乙基醚、丙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮、环戊酮、环己酮、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、羟基乙酸乙酯、2-羟基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和N-甲基吡咯烷酮等。这些溶剂可以单独使用或将2种或其以上组合使用。进而，可以混合使用丙二醇单丁基醚、丙二醇单丁基醚乙酸酯等的高沸点溶剂。

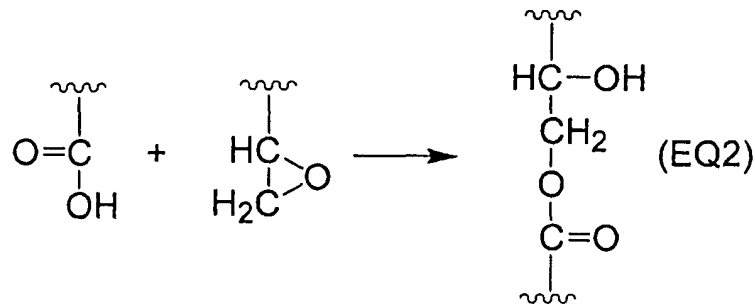
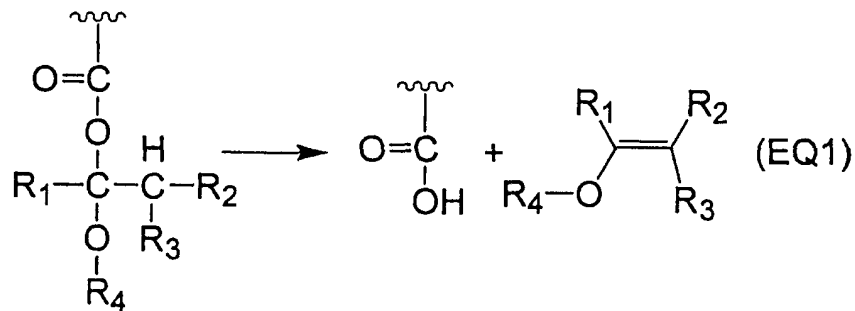
下面，对本发明的形成光刻用下层膜的组合物的使用进行说明。

在半导体基板(例如，硅/二氧化硅被覆基板、氮化硅基板、玻璃基板和ITO基板等)上，利用旋涂、涂层等的适当的涂布方法来涂布本发明的形成光刻用下层膜的组合物，然后，进行烘烤，来形成下层膜。作为烘烤条件，可以从烘烤温度为80℃~250℃，烘烤时间为0.3~60分钟中适当选择。优选烘烤温度为130℃~250℃，烘烤时间为0.5~5分钟。这里，作为下层膜的膜厚，例如为0.01~3.0 $\mu\text{m}$ ，例如为0.03~1.0 $\mu\text{m}$ ，或者为0.05~0.50 $\mu\text{m}$ 。

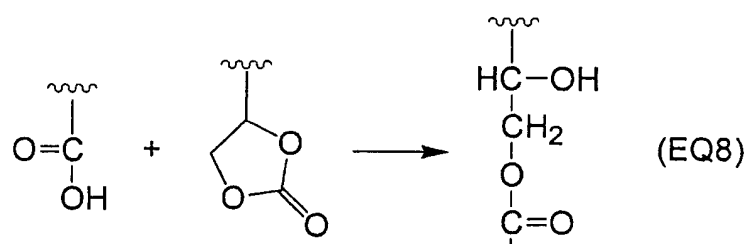
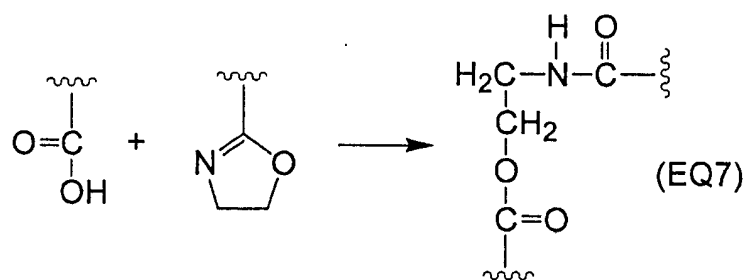
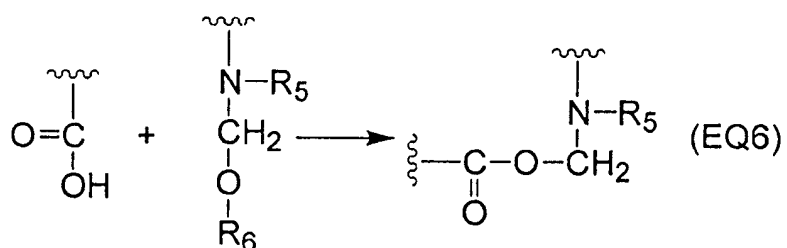
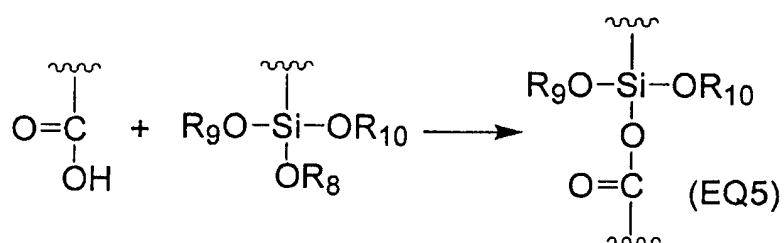
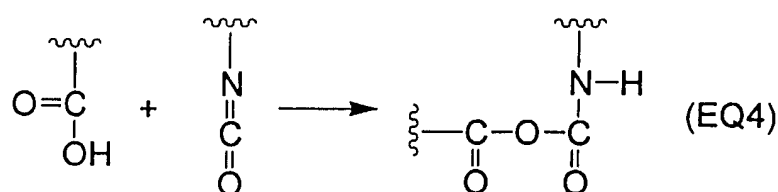
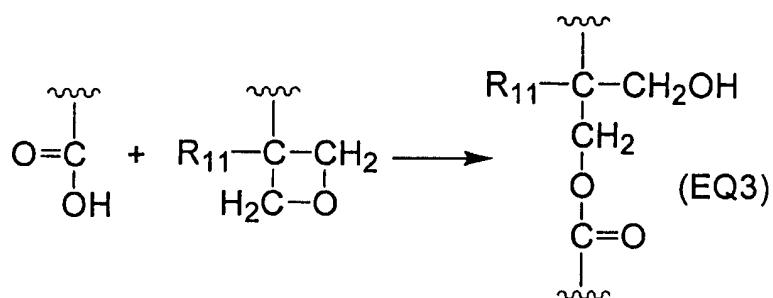
本发明的形成光刻用下层膜的组合物，如上所述，含有：具有式(1)所示的被保护的羧基的化合物、具有可以与羧基反应的基团的化合物，或者

含有：具有可以与羧基反应的基团和式(1)所示的被保护的羧基的化合物。

将该组合物涂布在半导体基板上，通过烘烤形成下层膜时，式(1)所示的被保护的羧基由于热而发生分解，从而提供了羧基(式(EQ1))。并且，这样生成的羧基，在烘烤中，与环氧基、氧杂环丁烷基、烷氧基甲硅烷基、氨基羟甲基、烷氧基甲基氨基和异氰酸酯基等可以与上述羧基反应的基团反应。通过该反应，在形成下层膜的组合物中含有的化合物之间键合。例如对于环氧基，可以认为如式(EQ2)那样进行反应。



另外，对于氧杂环丁烷基、异氰酸酯基、烷氧基甲硅烷基、烷氧基甲基氨基、噁唑啉基和环碳酸酯基，可以认为分别如式(EQ3)~式(EQ8)那样进行反应。



特别地，在使用具有 2 个或其以上的式(1)所示的被保护的羧基和 2 个或其以上的可以与羧基反应的基团的化合物的情况下，通过羧基与可以与

羧基反应的基团的反应，形成化合物之间的键合连续的化合物。并且，由于这样的连续的化合物间的键合，使得所形成的下层膜变得坚固。其结果，下层膜对于在涂布于其上层的致抗蚀剂组合物中一般使用的有机溶剂，溶解性变低，所述有机溶剂例如为乙二醇单甲基醚、乙基溶纤剂乙酸酯、二甘醇单乙基醚、丙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇丙基醚乙酸酯、甲苯、甲基乙基酮、环戊酮、2-羟基丙酸乙酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基乙酸乙酯、丙酮酸甲酯、乳酸乙酯和乳酸丁酯等。因此，利用本发明的形成下层膜的组合物形成的下层膜成为不与致抗蚀剂发生混合的物质。另外可以认为，在使用具有多个反应部位的化合物的情况下，形成的下层膜更加坚固。特别地，可以认为，在使用具有式(1)所示的被保护的羧基或可以与羧基反应的基团的聚合物的情况下，利用烘烤中的反应来形成交联结构，下层膜变的更加坚固。因此，本发明的形成下层膜的组合物，优选含有：具有式(1)所示的被保护的羧基的聚合物、具有可以与羧基反应的基团的聚合物，或者含有：具有可以与羧基反应的基团和式(1)所示的被保护的羧基的聚合物。

另外，因为式(1)所示的被保护的羧基通过热分解而生成羧基，并且这样生成的羧基与环氧基、氧杂环丁烷基、噁唑啉基、烷氧基甲硅烷基、氨基羟甲基和异氰酸酯基等的反应在烘烤条件下容易进行，所以不需要添加催化剂。因此，不需要在本发明的形成下层膜的组合物中，添加目前在用于形成交联性下层膜的组合物中作为交联催化剂被广泛使用的磺酸化合物等的强酸。进而，由于在本发明的形成下层膜的组合物通过聚合物之间的反应而形成交联结构的体系中，不含有目前被广泛使用的低分子交联剂，因此可以降低在烘烤中生成的升华物质的量，可以避免来源于升华物的粒子、异物造成的半导体基板、洁净室的污染。

接着，在下层膜上形成致抗蚀剂层。致抗蚀剂层的形成可以采用众所周知的方法，即，通过致抗蚀剂组合物溶液在下层膜上的涂布和烘烤来进行。

作为在本发明的下层膜上涂布、形成的致抗蚀剂，只要是对曝光光

感光的物质，就没有特别的限定，另外，可以使用负型光致抗蚀剂和正型光致抗蚀剂的任意一种。可以列举出，含有线型酚醛清漆树脂和 1,2-萘醌二叠氨基磺酸酯的正型光致抗蚀剂、含有具有通过酸分解来提高碱溶解速度的基团的粘合剂和光酸发生剂的化学放大型光致抗蚀剂、含有通过酸分解来提高光致抗蚀剂的碱溶解速度的低分子化合物和碱可溶性粘合剂和光酸发生剂的化学放大型光致抗蚀剂、含有具有通过酸分解来提高碱溶解速度的基团的粘合剂和通过酸分解来提高光致抗蚀剂的碱溶解速度的低分子化合物和光酸发生剂的化学放大型光致抗蚀剂等，例如，シプレー社制商品名 APEX-E、住友化学工业(株)制商品名 PAR710、信越化学工业(株)制商品名 SEPR 430 等。

接着，通过规定的掩模进行曝光。对于曝光，可以使用 KrF 准分子激光器(波长 248nm)、ArF 准分子激光器(波长 193nm)和 F2 准分子激光器(波长 157nm)等。曝光后，也可以根据需要进行曝光后加热 (PEB: Post Exposure Bake)。曝光后加热，其加热温度可以从 70℃ ~ 150℃ 中适当选择，其加热时间可以从 0.3 ~ 10 分钟中适当选择。

接着，利用光致抗蚀剂用显影液进行显影。由此，例如在使用正型光致抗蚀剂的情况下，曝光部分的光致抗蚀剂被除去，从而形成光致抗蚀剂的图形。

作为光致抗蚀剂用显影液，作为例子可以列举出，氢氧化钾、氢氧化钠等的碱金属氢氧化物的水溶液、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、胆碱等的氢氧化季铵的水溶液、乙醇胺、丙胺、1,2-乙二胺等的胺水溶液等的碱性水溶液。进而，也可以向这些显影液中添加表面活性剂等。作为显影的条件，温度可以从 5 ~ 50℃ 中适当选择，时间可以从 10 ~ 300 秒钟中适当选择。

接着，将这样形成的光致抗蚀剂的图形作为保护膜，进行下层膜的除去和半导体基板的加工。下层膜的除去，可以使用四氟甲烷、全氟环丁烷 ( $C_4F_8$ )、全氟丙烷 ( $C_3F_8$ )、三氟甲烷、一氧化碳、氩气、氧气、氮气、六氟化硫、二氟甲烷、三氟化氮和三氟化氯等的气体来进行。



在半导体基板上，在形成本发明的下层膜之前或之后，还可以涂布、形成有机系防反射膜层。作为这里使用的防反射膜组合物，没有特别的限定，可以从迄今为止光刻工艺中惯用的组合物中任意选择使用，另外，可以通过惯用的方法，例如，利用旋涂、涂层的涂布和烘烤来形成防反射膜。作为防反射膜组合物，可以列举出例如，以吸光性化合物、聚合物和溶剂为主成分的防反射膜组合物，以具有通过化学键连接的吸光性基团的聚合物、交联剂和溶剂为主成分的防反射膜组合物，以吸光性化合物、交联剂和溶剂为主成分的防反射膜组合物，以具有吸光性的高分子交联剂和溶剂为主成分的防反射膜组合物等。这些防反射膜组合物根据需要还可以含有酸成分、酸发生剂成分、流变调节剂等。作为吸光性化合物，只要是对设置在防反射膜的上面的光致抗蚀剂中的感光成分的感光特性波长区域中的光具有高的吸收能的化合物，就可以使用，可以列举出例如，二苯甲酮化合物、苯并三唑化合物、偶氮化合物、萘化合物、蒽化合物、蒽醌化合物、三嗪化合物等。作为聚合物，可以列举出聚脂、聚酰亚胺、聚苯乙烯、线型酚醛清漆树脂、聚缩醛、丙烯酸聚合物等。作为具有通过化学键连接的吸光性基团的聚合物，可以列举出，具有所谓蒽环、萘环、苯环、喹啉环、喹喔啉环、噻唑环的吸光性芳香环结构的聚合物。

另外，涂布本发明的形成下层膜的组合物半导体基板，只要是在其表面具有用 CVD 法等形成的无机系防反射膜的基板即可，也可以在其上面形成本发明的下层膜。

利用本发明的形成下层膜的组合物来形成的下层膜，随着在光刻工艺中使用的曝光光的波长的不同，有时对该光具有吸收，在这种情况下，其可以作为具有防止从基板反射的光的效果的层即防反射膜来使用。

在使用了 KrF 准分子激光器(波长 248nm)的光刻工艺中、将下层膜作为防反射膜使用的情况下，在形成下层膜的组合物固体成分中，优选含有具有蒽环或萘环的成分。并且，在使用了 ArF 准分子激光器(波长 193nm)的光刻工艺中、将下层膜作为防反射膜使用的情况下，在形成下层膜的组合物固体成分中，优选含有具有苯环的化合物。另外，在使用了 F2 准分

子激光器(波长 157nm)的光刻工艺中、将下层膜作为防反射膜使用的情况下,在形成下层膜的组合物固体成分中,优选含有具有溴原子或碘原子的化合物。

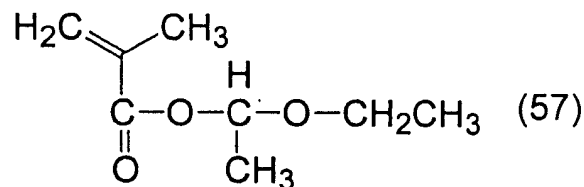
进而,本发明的下层膜,还可以作为下述层而使用,即,用于防止基板与光致抗蚀剂的相互作用的层、具有防止在光致抗蚀剂中使用的材料或对光致抗蚀剂曝光时生成的物质向基板的坏影响的机能的层、具有防止加热烘烤时从基板中生成的物质向上层光致抗蚀剂的扩散、坏影响等机能的层,和用于减少半导体基板电解质层导致的光致抗蚀剂层的中毒效应的阻挡层等。

另外,利用形成光刻用下层膜的组合物来形成的下层膜,适用于在双镶嵌工艺中使用的形成有过孔的基板,可以作为能够无空隙地填充孔的填埋材料来使用,另外,也可以作为使基板表面平坦化的平坦化材料来使用。

下面,通过实施例进一步具体地说明本发明,但是并不以此限定本发明。

## 实施例

### 合成例 1

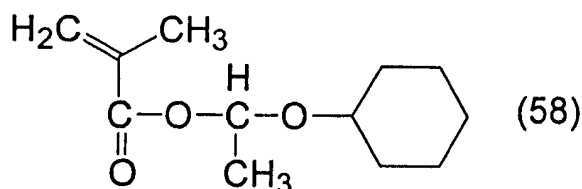


将 10g 式 (57) 的甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯 (本州化学工业 (株) 制品) 和 9g 甲基丙烯酸缩水甘油酯溶解于 76g 丙二醇单甲基醚乙酸酯中,向溶液中流通氮气 30 分钟后,升温至 70℃。在将反应溶液保持在 70℃ 的同时,添加 0.38g 偶氮双异丁腈和 0.38g 1-十二烷硫醇。在氮气气氛下,在 70℃ 搅拌 8 小时后,添加 0.1g 4-甲氧基苯酚,得到含有甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯与甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物的溶液。对所得到的聚合物进行 GPC 分析,结果数均分子量  $M_n$  为 7600,重均分子量 (标准聚苯乙烯校正)  $M_w$  为 23000。

### 合成例 2

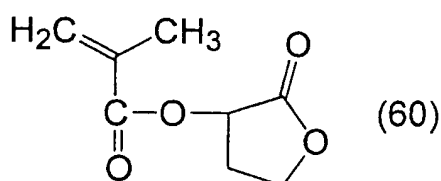
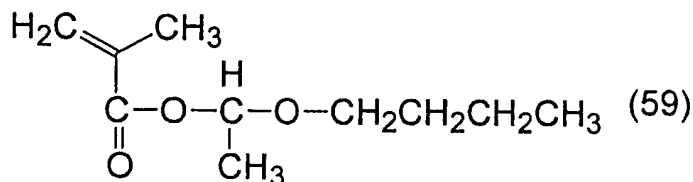
将 10g 式 (57) 的甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯 (本州化学工业 (株) 制品)、9g 甲基丙烯酸缩水甘油酯和 12.7g 甲基丙烯酸甲酯溶解于 126.6g 丙二醇单甲基醚乙酸酯中, 向溶液中流通氮气 30 分钟后, 升温至 70℃。在将反应溶液保持在 70℃ 的同时, 添加 0.63g 偶氮双异丁腈和 0.63g 1-十二烷硫醇。在氮气气氛下, 在 70℃ 搅拌 8 小时后, 添加 0.1g 4-甲氧基苯酚, 得到含有甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯与甲基丙烯酸缩水甘油酯与甲基丙烯酸甲酯的共聚物的溶液。对得到的聚合物进行 GPC 分析, 结果数均分子量 Mn 为 5500, 重均分子量 (标准聚苯乙烯校正) Mw 为 12000。

### 合成例 3



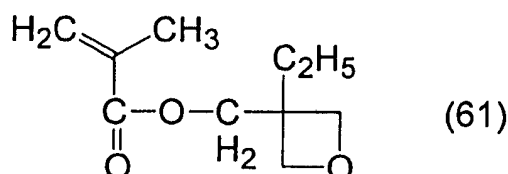
将 15g 式 (58) 的甲基丙烯酸-1-环己基氧基乙酯 (本州化学工业 (株) 制品) 和 10g 甲基丙烯酸缩水甘油酯溶解于 38.0g 醋酸丁酯中, 向溶液中流通氮气 30 分钟后, 升温至 70℃。在将反应溶液保持在 70℃ 的同时, 添加 0.25g 偶氮双异丁腈和 0.25g 1-十二烷硫醇。在氮气气氛下, 在 70℃ 搅拌 8 小时后, 添加 0.1g 4-甲氧基苯酚, 得到含有甲基丙烯酸-1-环己基氧基乙酯与甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物的溶液。对得到的聚合物进行 GPC 分析, 结果数均分子量 Mn 为 9000, 重均分子量 (标准聚苯乙烯校正) Mw 为 50000。

### 合成例 4



将 10.5g 式 (59) 的甲基丙烯酸-1-丁氧基乙酯、8.0g 甲基丙烯酸缩水甘油酯、9.9g 甲基丙烯酸苄酯和 3.2g 式 (60) 的丁内酯甲基丙烯酸酯溶解于 128g 乳酸乙酯中，向溶液中流通氮气 30 分钟后，升温至 70℃。在将反应溶液保持在 70℃ 的同时，添加 0.25g 偶氮双异丁腈和 0.25g 1-十二烷硫醇。在氮气气氛下，在 70℃ 搅拌 8 小时后，添加 0.1g 4-甲氧基苯酚，得到含有甲基丙烯酸-1-丁氧基乙酯与甲基丙烯酸缩水甘油酯与甲基丙烯酸苄酯与丁内酯甲基丙烯酸酯的共聚物的溶液。对得到的聚合物进行 GPC 分析，结果数均分子量  $M_n$  为 7000，重均分子量（标准聚苯乙烯校正） $M_w$  为 21000。

#### 合成例 5



将 7.0g 式 (57) 的甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯（本州化学工业（株）制品）和 8.15g 式 (61) 的甲基丙烯酸(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲酯（大阪有机化学工业（株）制品）溶解于 36.77g 丙二醇单甲基醚乙酸酯中，向溶液中流通氮气 30 分钟后，升温至 70℃。在将反应溶液保持在 70℃ 的同时，添加 0.303g 偶氮双异丁腈和 0.303g 1-十二烷硫醇。在氮气气氛下，在 70℃ 搅拌 8 小时后，添加 0.1g 4-甲氧基苯酚，得到含有甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯与甲基丙烯酸(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲酯的共聚物的溶液。对得到的聚合物进行 GPC 分析，结果数均分子量  $M_n$  为 4300，重均分子量（标准聚苯乙烯校正） $M_w$  为 7900。

#### 合成例 6

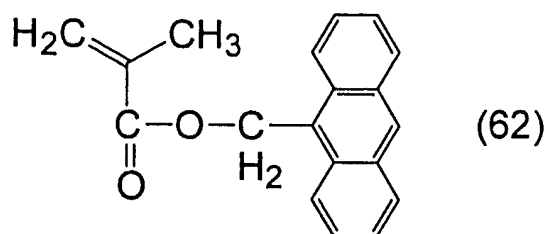
将 8.0g 式 (57) 的甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯（本州化学工业（株）制品）、9.32g 式 (61) 的甲基丙烯酸(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲酯（大阪有机化学工业（株）制品）和 15.19g 甲基丙烯酸甲酯溶解于 78.88g 丙二醇单甲基醚乙酸酯中，向溶液中流通氮气 30 分钟后，升温至 70℃。在将反应溶液保持在 70℃ 的同时，添加 0.650g 偶氮双异丁腈和 0.650g 1-十二烷硫

醇。在氮气气氛下，在 70℃ 搅拌 8 小时后，添加 0.1g 4-甲氧基苯酚，得到含有甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯与甲基丙烯酸(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲酯与甲基丙烯酸甲酯的共聚物的溶液。对得到的聚合物进行 GPC 分析，结果数均分子量 Mn 为 5000，重均分子量(标准聚苯乙烯校正) Mw 为 9200。

#### 合成例 7

将 3.43g 式 (57) 的甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯(本州化学工业(株)制品)和 4.0g 式 (61) 的甲基丙烯酸(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲酯(大阪有机化学工业(株)制品)和 3.28g 甲基丙烯酸苄酯溶解于 44.64g 丙二醇单甲基醚乙酸酯中，向溶液中流通氮气 30 分钟后，升温至 70℃。在将反应溶液保持在 70℃ 的同时，添加 0.22g 偶氮双异丁腈和 0.22g 1-十二烷硫醇。在氮气气氛下，在 70℃ 搅拌 8 小时后，添加 0.1g 4-甲氧基苯酚，得到含有甲基丙烯酸-1-乙氧基乙酯与甲基丙烯酸(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲酯与甲基丙烯酸苄酯的共聚物的溶液。对得到的聚合物进行 GPC 分析，结果数均分子量 Mn 为 22000，重均分子量(标准聚苯乙烯校正) Mw 为 37000。

#### 合成例 8



将 5.00g 式 (59) 的甲基丙烯酸-1-丁氧基乙酯、3.81g 甲基丙烯酸缩水甘油酯、2.97g 式 (62) 的甲基丙烯酸-9-苄基甲酯和 6.99g 甲基丙烯酸甲酯溶解于 46.4g 丙二醇单甲基醚乙酸酯中，向反应液中流通氮气 30 分钟后，升温至 80℃。将反应溶液保持在 80℃，同时添加 0.936g 偶氮双异丁腈和 0.187g 1-十二烷硫醇。在氮气气氛下，在 80℃ 搅拌 8 小时后，添加 0.10g 4-甲氧基苯酚，得到含有甲基丙烯酸-1-丁氧基乙酯与甲基丙烯酸缩水甘油酯与甲基丙烯酸-9-苄基甲酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物的溶液。对得到的聚合物进行 GPC 分析，结果数均分子量 Mn 为 3100，重均分子量(标准聚苯乙烯校正) Mw 为 8400。

### 实施例 1

在向 10g 含有合成例 1 中得到的聚合物的溶液（固体成分浓度为 20.6 % 质量）中，加入 1.35g 丙二醇单甲基醚乙酸酯和 3.97g 乳酸乙酯，形成 13.5 % 质量的溶液后，使用孔径为 0.05  $\mu\text{m}$  的聚乙烯制微孔过滤器来过滤，调制本发明的形成光刻用下层膜的组合物溶液。

### 实施例 2

在向 10g 含有合成例 2 中得到的聚合物的溶液（固体成分浓度为 20.6 % 质量）中，加入 1.35g 丙二醇单甲基醚乙酸酯和 3.97g 乳酸乙酯，形成 13.5 % 质量的溶液后，使用孔径为 0.05  $\mu\text{m}$  的聚乙烯制微孔过滤器来过滤，调制本发明的形成光刻用下层膜的组合物溶液。

### 实施例 3

在向 10g 含有合成例 3 中得到的聚合物的溶液（固体成分浓度为 40.0 % 质量）中，加入 12.0g 醋酸丁酯和 7.72g 乳酸乙酯，形成 13.5 % 质量的溶液后，使用孔径为 0.05  $\mu\text{m}$  的聚乙烯制微孔过滤器来过滤，调制本发明的形成光刻用下层膜的组合物溶液。

### 实施例 4

在向 10g 含有合成例 4 中得到的聚合物的溶液（固体成分浓度为 20.6 % 质量）中，加入 1.35g 乳酸乙酯和 3.97g 丙二醇单甲基醚乙酸酯，形成 13.5 % 质量的溶液后，使用孔径为 0.05  $\mu\text{m}$  的聚乙烯制微孔过滤器来过滤，调制本发明的形成光刻用下层膜的组合物溶液。

### 实施例 5

在向 10g 含有合成例 5 中得到的聚合物的溶液（固体成分浓度为 30 % 质量）中，加入 6.52g 乳酸乙酯和 5.80g 丙二醇单甲基醚乙酸酯，形成 13.5 % 质量的溶液后，使用孔径为 0.05  $\mu\text{m}$  的聚乙烯制微孔过滤器来过滤，调制本发明的形成光刻用下层膜的组合物溶液。

### 实施例 6

在向 10g 含有合成例 6 中得到的聚合物的溶液（固体成分浓度为 30 % 质量）中，加入 6.52g 乳酸乙酯和 5.80g 丙二醇单甲基醚乙酸酯，形成 13.5

%质量的溶液后，使用孔径为  $0.05\ \mu\text{m}$  的聚乙烯制微孔过滤器来过滤，调制本发明的形成光刻用下层膜的组合物的溶液。

#### 实施例 7

在向 10g 含有合成例 7 中得到的聚合物的溶液（固体成分浓度为 20% 质量）中，加入 1.01g 乳酸乙酯和 3.86g 丙二醇单甲基醚乙酸酯，形成 13.5% 质量的溶液后，使用孔径为  $0.05\ \mu\text{m}$  的聚乙烯制微孔过滤器来过滤，调制本发明的形成光刻用下层膜的组合物的溶液。

#### 实施例 8

在向 50g 含有合成例 8 中得到的聚合物的溶液（固体成分浓度为 30% 质量）中，加入 30.4g 乳酸乙酯和 36.0g 丙二醇单甲基醚乙酸酯，形成 13.5% 质量的溶液后，使用孔径为  $0.05\ \mu\text{m}$  的聚乙烯制微孔过滤器来过滤，调制本发明的形成光刻用下层膜的组合物的溶液。

#### 向光致抗蚀剂溶剂的溶出试验

将在实施例 1~8 中得到的本发明的形成光刻用下层膜的组合物的溶液通过旋涂来涂布在半导体基板（硅晶片）上。在电热板上，在  $205^\circ\text{C}$  烘烤 1 分钟，形成下层膜（膜厚  $0.22\ \mu\text{m}$ ）。将该下层膜浸渍到光致抗蚀剂中所使用的溶剂，例如乳酸乙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯和丙二醇单甲基醚中，确认不溶于该溶剂。

#### 与光致抗蚀剂的混合试验

将在实施例 1~8 中得到的本发明的形成光刻用下层膜的组合物的溶液通过旋涂来涂布在硅晶片上。在电热板上，在  $205^\circ\text{C}$  烘烤 1 分钟，形成下层膜（膜厚  $0.50\ \mu\text{m}$ ）。将市售的光致抗蚀剂溶液（使用富士写真フィルム（株）制，商品名 GARS8105G1 和信越化学工业（株）制，商品名 SEPR430）通过旋涂而涂布于该下层膜的上层。在电热板上，在  $90^\circ\text{C}$  或  $110^\circ\text{C}$  烘烤 1.5 分钟。在对光致抗蚀剂曝光后，在  $90^\circ\text{C}$  进行 1.5 分钟的曝光后加热。在使光致抗蚀剂显影后，测定下层膜的膜厚，确认下层膜与光致抗蚀剂之间不发生混合。

#### 平坦化率、填充性的试验

将在实施例 1~8 中得到的本发明的形成光刻用下层膜的组合物的溶液通过旋涂来涂布在具有孔(直径  $0.18\ \mu\text{m}$ , 深度  $1.0\ \mu\text{m}$ )的  $\text{SiO}_2$  晶片基板上。使用的基板是具有图 1 所示那样的 Iso (疏松) 和 Dense (致密) 孔的图形的  $\text{SiO}_2$  晶片基板。Iso 图形是从孔中心到相邻孔中心为止的间隔为该孔直径的 5 倍的图形。另外, Dense 图形是从孔中心到相邻孔中心为止的间隔为该孔直径的 1 倍的图形。孔的深度为  $1.0\ \mu\text{m}$ , 孔的直径为  $0.18\ \mu\text{m}$ 。涂布后, 在电热板上, 在  $205^\circ\text{C}$  烘烤 1 分钟, 形成下层膜。膜厚在附近没有孔图形的开放区域处为  $0.50\ \mu\text{m}$ 。通过使用扫描型电子显微镜 (SEM), 观察涂布了在实施例 1~8 中获得的本发明的形成光刻用下层膜的组合物的、具有孔的  $\text{SiO}_2$  晶片基板的剖面形状, 来评价由下层膜产生的平坦化率。平坦化率可以按照下式来求得。可以使基板上的孔完全平坦化时的平坦化率为 100%。

$$\text{平坦化率} = \{1 - (\text{在孔中心处的下层膜的凹陷深度 } a) / (\text{孔的深度 } b)\} \times 100$$

没有观察到孔内部的空隙(间隙), 观察到孔内部被下层膜填充。

表 1

	膜厚 (nm)			平坦化率 (%)		
	Iso	Dense	Bias	Iso	Dense	Bias
实施例 1	500	400	100	100	100	0
实施例 2	510	430	80	100	100	0
实施例 3	500	380	120	100	100	0
实施例 4	530	440	90	100	100	0
实施例 5	490	430	60	100	100	0
实施例 6	520	420	100	100	100	0
实施例 7	500	410	90	100	100	0
实施例 8	500	400	100	100	100	0

在实施例 1~8 中, 可以减小 Iso (疏松) 和 Dense (致密) 图形上的下层膜的膜厚差 (Bias)。可以认为这是因为即使在基板上的每单位面积的孔数 (孔密度) 多于 Iso 部位的 Dense 部位, 本发明的形成光刻用下层膜的组合物的溶液能够顺畅地流入这些多数的孔中, 可以得到一定的膜厚, 其结果, Iso 部位与 Dense 部位的膜厚差变小, 而且平坦化率变大。另外,



通过使用实施例 1~8 的本发明的形成光刻用下层膜的组合物的组合，不论是 Iso 部位还是 Dense 部位，都可以平坦化。

#### 光学参数的测定

将在实施例 4 中调制出的本发明的形成光刻用下层膜的组合物的溶液通过旋涂来涂布在硅晶片上。在电热板上，在 205℃ 烘烤 1 分钟，形成下层膜（膜厚 0.20 μm）。然后，利用分光椭圆仪，测定该下层膜在波长 193nm 下的折射率（n 值）和衰减系数（k 值），结果折射率（n 值）为 1.83，衰减系数（k 值）为 0.40。

将在实施例 7 中调制出的本发明的形成光刻用下层膜的组合物的溶液通过旋涂来涂布在硅晶片上。在电热板上，在 205℃ 烘烤 1 分钟，形成下层膜（膜厚 0.20 μm）。然后，利用分光椭圆仪，测定该下层膜在波长 193nm 下的折射率（n 值）和衰减系数（k 值），结果折射率（n 值）为 1.81，衰减系数（k 值）为 0.38。

将在实施例 8 中调制出的本发明的形成光刻用下层膜的组合物的溶液通过旋涂来涂布在硅晶片上。在电热板上，在 205℃ 烘烤 1 分钟，形成下层膜（膜厚 0.50 μm）。然后，利用分光椭圆仪，测定这些下层膜在波长 193nm 下的折射率（n 值）和衰减系数（k 值），结果折射率（n 值）为 1.66，衰减系数（k 值）为 0.08。另外，测定在波长 248nm 下的折射率（n 值）和衰减系数（k 值），结果折射率（n 值）为 1.50，衰减系数（k 值）为 0.26。

#### 干蚀刻速度的试验

将在实施例 1~8 中得到的本发明的形成光刻用下层膜的组合物的溶液通过旋涂来涂布在硅晶片上。在电热板上，在 205℃ 烘烤 1 分钟，形成下层膜（膜厚 0.22 μm）。然后，在使用日本サイエンティフィック制 RIE システム ES401、使用 CF<sub>4</sub> 作为干蚀刻气体的条件下，对这些膜进行干蚀刻速度的测定。结果如表 2 所示。干蚀刻选择性表示，设 KrF 激光光刻用的光致抗蚀剂（信越化学工业（株）制，商品名 SEPR430）的干蚀刻速度为 1.00 时的下层膜的干蚀刻速度。

表 2

干蚀刻选择性	
实施例 1	1.53
实施例 2	1.53
实施例 3	1.53
实施例 4	1.45
实施例 5	1.51
实施例 6	1.50
实施例 7	1.42
实施例 8	1.25

确认了由实施例 1~8 的本发明的形成光刻用下层膜的组合物获得的下层膜的蚀刻速度大于光致抗蚀剂的蚀刻速度。下层膜的干蚀刻速度大于光致抗蚀剂的干蚀刻速度的必要性在于，在对在下层膜上形成的光致抗蚀剂显影、之后通过干蚀刻使基板的基底露出的工序中，利用下层膜的干蚀刻速度比光致抗蚀剂的干蚀刻速度高，可以在除去光致抗蚀剂之前除去下层膜，因而能够在基板上正确地转印显影的光致抗蚀剂的图形。