

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年4月24日 (24.04.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/047715 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
G03F 7/40 (2006.01) H01L 21/3205 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/069973
- (22) 国際出願日: 2007年10月12日 (12.10.2007)
- (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 2006-279060
2006年10月12日 (12.10.2006) 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3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): 竹井 敏 (TAKELI, Satoshi) [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). 中島 誠 (NAKAJIMA, Makoto) [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). 境田 康志 (SAKAIDA, Yasushi) [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). 今村 光 (IMAMURA, Hikaru) [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). 橋本 圭祐 (HASHIMOTO, Keisuke) [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). 岸岡 高広 (KISHIOKA, Takahiro) [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).
- (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE USING QUADRUPLE-LAYER LAMINATE

(54) 発明の名称: 4層系積層体による半導体装置の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a laminate used as a foundation layer for a photoresist in a lithography process of semiconductor device production. Also disclosed is a method for manufacturing semiconductor device by using such a laminate. Specifically disclosed is a method for manufacturing a semiconductor device, which comprises a step for forming an organic foundation film (layer A), a silicon-containing hard mask (layer B), an organic antireflective film (layer C) and a photoresist film (layer D) in this order on a semiconductor substrate. The method also comprises a step wherein the photoresist film (layer D) is formed into a resist pattern; the organic antireflective film (layer C) is etched by using the resist pattern; the silicon-containing hard mask (layer B) is etched by using the patterned organic antireflective film (layer C); the organic foundation film (layer A) is etched by using the patterned silicon-containing hard mask (layer B); and the semiconductor substrate is processed by using the patterned organic foundation film (layer A).

(57) 要約: 半導体装置のリソグラフィー工程においてフォトレジストの下層に使用される積層体と、それを用いた半導体装置の製造方法を提供する。半導体基板上に有機下層膜 (A層)、ケイ素含有ハードマスク (B層)、有機反射防止膜 (C層)、及びフォトレジスト膜 (D層) の順で各層を積層する工程を含む半導体装置の製造方法。フォトレジスト膜 (D層) にレジストパターンを形成し、レジストパターンにより有機反射防止膜 (C層) をエッチングし、パターン化された有機反射防止膜 (C層) によりケイ素含有ハードマスク (B層) をエッチングし、パターン化されたケイ素含有ハードマスク (B層) により有機下層膜 (A層) をエッチングし、パターン化された有機下層膜 (A層) により半導体基板を加工する工程を含む。

WO 2008/047715 A1

明 細 書

4層系積層体による半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は半導体装置のリソグラフィー工程においてフォトレジストの下層に使用される積層体と、それを用いた半導体装置の製造方法に係わる。

背景技術

[0002] 従来から半導体装置の製造において、フォトレジストを用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウエハー等の半導体基板上にフォトレジストの薄膜を形成し、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基板をエッチング処理することにより、基板表面に、前記パターンに対応する微細凹凸を形成する加工法である。ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線もKrFエキシマレーザー(248nm)からArFエキシマレーザー(193nm)へと短波長化される傾向にある。これに伴い活性光線の半導体基板からの反射の影響が大きな問題となってきた。そこで、この問題を解決すべく、フォトレジストと基板の間に反射防止膜(bottom anti-reflective coating)を設ける方法が広く検討されている。かかる反射防止膜としては、その使用の容易さなどから、吸光基を有するポリマー等からなる有機反射防止膜について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ル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や架橋反応基であるヒドロキシル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等が挙げられる。

[0003] 反射防止膜に要求される特性としては、光や放射線に対して大きな吸光度を有すること、フォトレジストとのインターミキシングが起こらないこと(フォトレジスト溶剤に不溶であること)、加熱焼成時に反射防止膜から上層のフォトレジストへの低分子物質の拡散が生じないこと、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ある。

[0004] また、近年、半導体装置のパターンルール微細化の進行に伴い明らかになってき

た配線遅延の問題を解決するために、配線材料として銅を使用する検討が行われている。そして、それと共に半導体基板への配線形成方法としてデュアルダマシンプロセスの検討が行われている。そして、デュアルダマシンプロセスでは、ビアホールが形成されている、大きなアスペクト比を有する基板に対して反射防止膜が形成されることになる。そのため、このプロセスに使用される反射防止膜に対しては、ホールを隙間なく充填することができる埋め込み特性や、基板表面に平坦な膜が形成されるようになる平坦化特性などが要求されている。

[0005] 有機系反射防止膜用材料を大きなアスペクト比を有する基板に適用することは難しく、近年、埋め込み特性や平坦化特性に重点をおいた材料が開発されるようになってきた(例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3参照)。

[0006] また、近年、半導体基板とフォトレジストとの間の下層膜として、シリコンやチタン等の金属元素を含むハードマスクとして知られる膜を使用することが行なわれている(例えば、特許文献4、特許文献5、特許文献6、特許文献7参照)。この場合、フォトレジストとハードマスクでは、その構成成分に大きな違いが有るため、それらのドライエッチングによって除去される速度は、ドライエッチングに使用されるガス種に大きく依存する。そして、ガス種を適切に選択することにより、フォトレジストの膜厚の大きな減少を伴うことなく、ハードマスクをドライエッチングによって除去することが可能となる。そのため、フォトレジストとハードマスクとを使用した場合は、フォトレジストが薄膜であっても、半導体基板加工のための保護膜(フォトレジストとハードマスクよりなる)としての十分な膜厚を確保できると考えられている。

[0007] また、リソグラフィ工程におけるレジスト下層膜として種々のポリマーが用いられている(例えば、特許文献8、特許文献9、特許文献10、特許文献11を参照)。

特許文献1:特開2002-47430号公報

特許文献2:国際公開第02/05035号パンフレット

特許文献3:特開2002-128847号公報

特許文献4:特開平11-258813号公報

特許文献5:特開2001-53068号公報

特許文献6:特開2005-55893号公報

特許文献7:特開2005-15779号公報

特許文献8:国際公開第03/017002号パンフレット

特許文献9:国際公開第04/034148号パンフレット

特許文献10:国際公開第05/098542号パンフレット

特許文献11:国際公開第06/115074号パンフレット

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、半導体基板上に有機下層膜、ケイ素含有ハードマスク、有機反射防止膜、及びフォトリソ膜の順で各層を含む積層体を用いることによって半導体装置を製造する方法を提供する。

本発明の半導体装置の製造方法では、フォトリソの露光時の酸の拡散をなくし、フォトリソのフォーカス深度マージンを向上させ、レジストパターンの形状を矩形にすることで微細で正確なレジストパターンにより半導体基板を加工しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は第1観点として、半導体基板上に有機下層膜(A層)、ケイ素含有ハードマスク(B層)、有機反射防止膜(C層)、及びフォトリソ膜(D層)の順で各層を積層する工程を含む半導体装置の製造方法、

第2観点として、半導体基板上に有機下層膜(A層)を形成する工程、その上にケイ素含有ハードマスク(B層)を形成する工程、その上に有機反射防止膜(C層)を形成する工程、及びその上にフォトリソ膜(D層)を形成する工程、露光と現像によりフォトリソ膜(D層)にレジストパターンを形成する工程、レジストパターンにより有機反射防止膜(C層)をエッチングする工程、パターン化された有機反射防止膜(C層)によりケイ素含有ハードマスク(B層)をエッチングする工程、パターン化されたケイ素含有ハードマスク(B層)により有機下層膜(A層)をエッチングする工程、パターン化された有機下層膜(A層)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3観点として、有機下層膜(A層)は膜厚50～500nmであり、ケイ素含有ハード

マスク(B層)は膜厚50~200nmであり、有機反射防止膜(C層)は膜厚10~100nmであり、A層:B層:C層の膜厚比が1~10:1~5:1の割合である第1観点又は第2観点に記載の半導体装置の製造方法、

第4観点として、有機下層膜(A層)が、主鎖又は主鎖に結合した側鎖に芳香族縮合環を有するポリマーを含む層である第1観点乃至第3観点のいずれか一つに記載の半導体装置の製造方法、

第5観点として、有機下層膜(A層)が、主鎖又は主鎖に結合した側鎖にナフタレン環を有するポリマーを含む層である第1観点乃至第4観点のいずれか一つに記載の半導体装置の製造方法、

第6観点として、ケイ素含有ハードマスク(B層)は、ケイ素含有ハードマスク(B層)中のケイ素含有量が15~45質量%である第1観点乃至第5観点のいずれか一つに記載の半導体装置の製造方法、

第7観点として、ケイ素含有ハードマスク(B層)が、ポリシラン、ポリシロキサン、ポリカルボシラン又はそれらの組み合わせを有するポリマーを含む層である第1観点乃至第6観点のいずれか一つに記載の半導体装置の製造方法、

第8観点として、ケイ素含有ハードマスク(B層)が、ポリカルボシランと、ポリシラン、ポリシロキサン、又はそれらの組み合わせとを有するポリマーを含む層である第1観点乃至第7観点のいずれか一つに記載の半導体装置の製造方法、

第9観点として、有機反射防止膜(C層)は、有機反射防止膜(C層)に含まれるポリマーの分子構造が、フォトレジスト膜(D層)に含まれるポリマーの分子構造に近似しているものである第1観点乃至第8観点のいずれか一つに記載の半導体装置の製造方法、

第10観点として、有機反射防止膜(C層)が、ポリマーを構成する主鎖又は主鎖に結合した側鎖にベンゼン環、ヘテロ環又はそれらの組み合わせを有するポリマーを含む層である第1観点乃至第9観点のいずれか一つに記載の半導体装置の製造方法、

第11観点として、有機反射防止膜(C層)のポリマーに含まれるヘテロ環が、ラクトン環である第10観点に記載の半導体装置の製造方法、及び

第12観点として、有機反射防止膜(C層)が、ポリマー中のベンゼン環の含有率が30～70質量%である第1観点乃至第11観点のいずれか一つに記載の半導体装置の製造方法である。

発明の効果

[0010] 本発明による半導体基板上に有機下層膜(A層)、ケイ素含有ハードマスク(B層)、有機反射防止膜(C層)、及びフォトレジスト膜(D層)の順で各層を積層する工程を含む半導体装置の製造方法では、上記の少なくとも4層を積層するものである。KrFエキシマレーザー(波長248nm)及びArFエキシマレーザー(波長193nm)等を用いた微細加工において、配線幅が狭くなり、そのためフォトレジスト(単にレジストとも呼ぶ。)のパターン倒れが生ずる。レジストのパターン倒れを防ぐため配線幅の減少に伴い、レジスト層の厚みも薄くなってきている。このような薄膜レジストを使用した場合に、そのレジスト下層膜にもドライエッチング速度のより向上が求められる。しかし、有機系レジストに対して有機系レジスト下層膜では、有機系レジスト下層膜のドライエッチングガス(例えば、フッ素系ガスや酸素ガス等)により有機系レジスト膜の膜減りが起こる。一方で、有機系レジスト膜の下層にケイ素含有ハードマスク層を用いた場合、ケイ素含有ハードマスク(B層)をフッ素系のガスでドライエッチングを行う時には、フッ素系のガスでは有機系のレジスト膜(レジストパターンが形成されたレジスト膜(D層))の膜減りは少なく、薄膜レジストによるレジストパターンを正確にケイ素含有ハードマスク(B層)に転写できる。そして、更に酸素系のドライエッチングガスで有機下層膜(A層)をドライエッチングすれば、ケイ素含有ハードマスク(B層)の膜減りが少なく、正確にレジストパターンを有機下層膜(A層)に転写でき、レジストパターンが転写された有機下層膜(A層)により半導体基板をフッ素系ガスで加工することができるものであった。

[0011] しかし、上記に示した半導体基板上の有機下層膜(A層)、ケイ素含有ハードマスク(B層)、及びレジスト膜(D層)の順による3層系積層体には2つの問題があった。まず一つはケイ素含有ハードマスク(B層)上のレジスト膜(D層)の密着性が十分でないこと。もう一つはレジスト膜の露光時に光酸発生剤から発生する酸がケイ素含有ハードマスク(B層)に拡散することにより、レジスト形状が矩形にならないという問題があ

った。この様な3層系積層体を用いる半導体装置の製造において、ケイ素含有ハードマスク(B層)とレジスト膜(D層)の間に有機反射防止膜(C層)を設けることにより上記問題を解決することができた。即ち、有機反射防止膜(C層)は極めてレジスト膜に近似した化学構造(例えば、有機反射防止膜(C層)のポリマーが、レジスト膜(D層)のポリマーに特有なラクトン環やベンゼン環を有すること)にすることにより、レジスト膜との密着性を大幅に向上し、また、それによってレジスト膜露光時のフォーカス深度マージンを大幅に向上することができた。更に、ケイ素含有ハードマスク(B層)とレジスト膜(D層)の間に有機反射防止膜(C層)を設ける事により、レジスト膜の露光時に光酸発生剤から発生する酸のケイ素含有ハードマスク(B層)への拡散を防止することができ、その結果、レジストパターンを矩形にすることができた。しかも、有機反射防止膜(C層)は有機下層膜(A層)やケイ素含有ハードマスク(B層)に比べて薄膜であるため、レジストパターンが形成されたレジスト膜(D層)をドライエッチング(例えばフッ素系ガスや酸素ガス等を用いるドライエッチング)によってもレジスト膜の膜減りを起こさず、レジストパターンを有機反射防止膜(C層)に正確に転写することができた。

[0012] 本発明はこのような4層系積層体を用いることにより微細な配線幅をもった半導体基板の加工が可能となった。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 本発明は半導体基板上に有機下層膜(A層)、ケイ素含有ハードマスク(B層)、有機反射防止膜(C層)、及びフォトレジスト膜(D層)の順で各層を含む積層体を用いる半導体装置の製造方法である。

本発明に用いられる有機下層膜(A層)は、ポリマーを構成する主鎖又は主鎖に結合した側鎖に芳香族縮合環を有するポリマーを含む層である。芳香族縮合環としてはナフタレン環、アントラセン環が挙げられる。

この有機下層膜(A層)は、主鎖又は主鎖に結合した側鎖にナフタレン環を有するポリマーを含む層である。特に主鎖に結合した側鎖にナフタレン環を有するポリマーを含む層が好ましい。

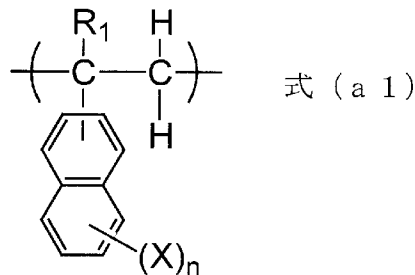
[0014] 有機下層膜(A層)は、主鎖に結合した側鎖にナフタレン環を有するポリマー(a)と溶媒を含み、必要に応じて架橋剤、酸、酸発生剤、界面活性剤等を含む有機下層

膜(A層)形成組成物を半導体基板上に塗布し溶媒を除去して得られる。この有機下層膜(A層)形成組成物における固形分は0.1~70質量%、または1~50質量%、または5~40質量%、または10~30質量%である。固形分とは有機下層膜(A層)形成組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。全固形分中にポリマー(a)は、10質量%以上であり、例えば30~99質量%、または50~99質量%、または65~99質量%である。

[0015] このポリマー(a)は、重量平均分子量が100~1000000、好ましくは1000~200000である。

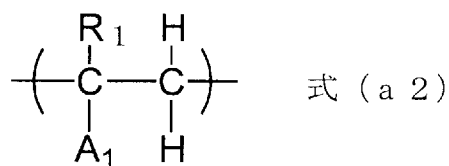
ポリマー(a)は、ポリマーを構成する全ての単位構造(数)に占める、式(a1)の単位構造(数)と式(a2)の単位構造(数)との割合が、それぞれ0.02以上、好ましくは0.05以上となるポリマーである。

[化1]



(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を示し、 X はナフタレン環に置換したハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、チオール基、シアノ基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、又はチオアルキル基であり、 n は0~7の整数を示し、 n が7以外の場合、 X で置換されていないナフタレン環の部位は水素原子で置換される。)

[化2]



(式中、 R_1 は式(a1)で定義された R_1 と同じ意味であり、 A_1 は芳香族性水酸基又は水

酸基含有エステルを含む有機基である。)

[0016] 式(a1)の単位構造と式(a2)の単位構造を含むポリマーにおいて、ポリマーを構成する全ての単位構造(数)に対する各単位構造(数)の割合の合計は1.00である。ポリマーを構成する全ての単位構造(数)に対する、式(a1)の単位構造(数)と式(a2)の単位構造(数)が占める割合が、それぞれ0.02以上、好ましくは0.05以上となることが必要であり、式(a1)と式(a2)の単位構造のモノマーと共重合可能なモノマーであれば、他のモノマーを共重合させることができる。その場合も、ポリマーを構成する全ての単位構造(数)に対する各単位構造(数)が占める割合の合計は1.00である。

上記ポリマーは全ポリマー中に占める、必要な式(a1)と式(a2)の単位構造(数)の割合となるものであれば、ブロック共重合体、交互共重合体、又はランダム共重合体とすることもできる。

[0017] 式(a1)の単位構造において、 R_1 は水素原子又はメチル基を示し、Xはナフタレン環に置換したハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、チオール基、シアノ基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、又はチオアルキル基であり、nは0~7の整数を示し、nが7以外の場合残部が水素原子である。式(a1)の単位構造は、2-ビニルナフタレンやその誘導体の縮合物が好ましい。

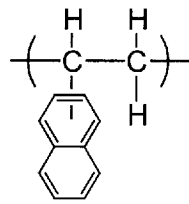
[0018] Xにおいて、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を用いることができる。アルキル基としては直鎖又は分岐を有する炭素原子数1~6のアルキル基であり、これらはハロゲン原子等で置換されていてもよい。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、*n*-ヘキシル基、クロロメチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては炭素原子数1~6のアルコキシ基であり、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。アミド基としては炭素原子数1~12のアミドであり、例えばホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオンアミド基、イソブチルアミド基、ベンズアミド基、ナフチルアミド基、アクリルアミド基等が挙げられる。アルコキシカルボニル基としては炭素原子数1~12のアルコキシカルボニル基であり、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基等が挙げられる。チオアルキル基としては炭素原子数1~6

のチオアルキル基であり、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基、ヘキシルチオ基等が挙げられる。

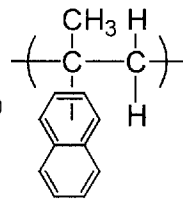
[0019] ポリマー中で式(a1)の単位構造は、加工時に高いエッチング耐性を示し、式(a2)の単位構造は水酸基同士、又は架橋性化合物との間で架橋結合を形成する。ポリマーを構成する全ての単位構造(数)に占める式(a1)の単位構造(数)の割合を0.4~0.98、且つ式(a2)の単位構造(数)の割合を0.02~0.6とすることで、半導体基板に比べてより小さいドライエッチング速度の選択比を持たせることができる。つまり、ドライエッチング耐性が向上する。

[0020] これらの式(a1)の単位構造の具体例を以下に例示する。

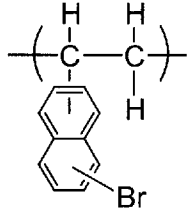
[化3]



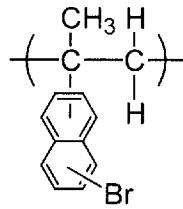
式 (a 1-1)



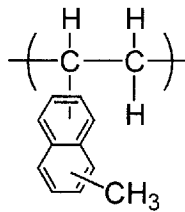
式 (a 1-6)



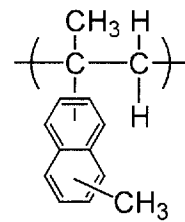
式 (a 1-2)



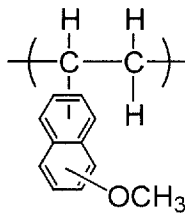
式 (a 1-7)



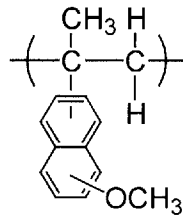
式 (a 1-3)



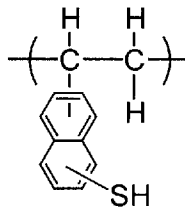
式 (a 1-8)



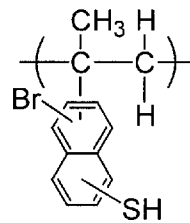
式 (a 1-4)



式 (a 1-9)

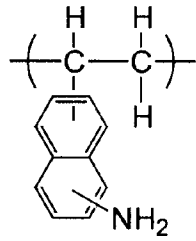


式 (a 1-5)

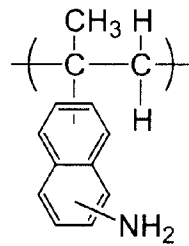


式 (a 1-10)

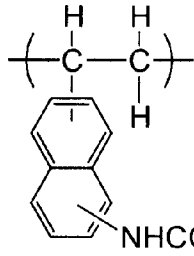
[化4]



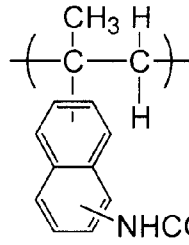
式(a1-11)



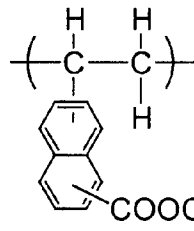
式(a1-16)



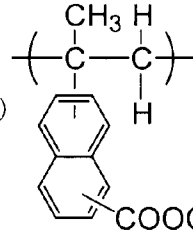
式(a1-12)



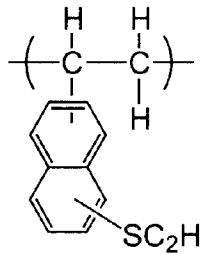
式(a1-17)



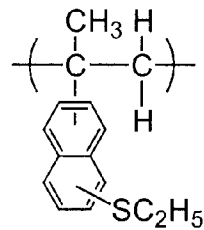
式(a1-13)



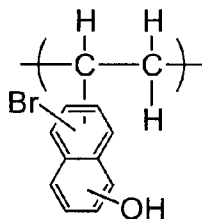
式(a1-18)



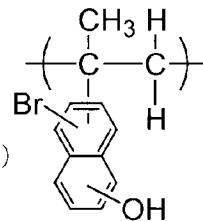
式(a1-14)



式(a1-19)



式(a1-15)



式(a1-20)

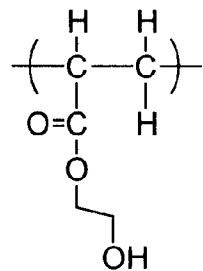
[0021] 式(a2)の単位構造において、R₁は式(a1)で定義されたR₁と同じ意味であり、A₁は芳香族性水酸基を含む有機基、又は水酸基含有エステルを含む有機基である。A₁は水酸基含有エステルを含む有機基が好ましい。

A₁において、芳香族性水酸基を持つ有機基としては、水酸基を1~4個含有する芳香族環を有する有機基であり、芳香族環としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、イミダゾール環、ピリジン環、チオフェン環等が挙げられる。水酸基含有エステル基を有する有機基としては、例えばカルボキシル基含有樹脂と、脂肪族ポリア

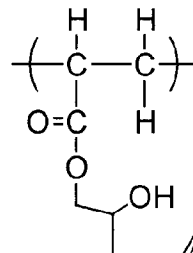
ルコール、脂環式ポリアルコール、又は芳香族ポリアルコールとの反応によって形成された水酸基含有エステルを有する有機基や、カルボキシル基含有樹脂とエピクロロヒドリン類との反応によって得られたエポキシ樹脂の加水分解によって生じる水酸基含有エステルを有する有機基や、カルボキシル基含有樹脂とエピクロロヒドリン類とを反応させて得られたエポキシ樹脂に更に芳香族カルボン酸や脂環式カルボン酸を反応させて得られる有機基が挙げられる。式(a2)の単位構造は、2-ヒドロキシエチルアクリレートや2-ヒドロキシエチルメタクリレートの重合体が好ましい。

[0022] 式(a2)の構造単位的具体例を以下に例示する。

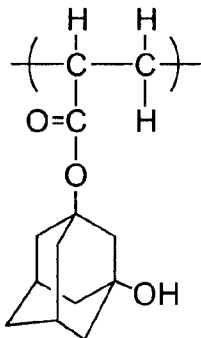
[化5]



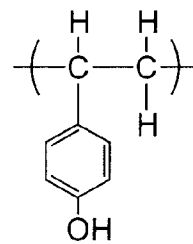
式(a2-1)



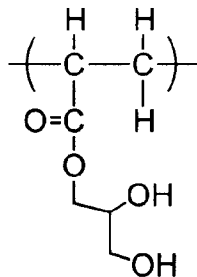
式(a2-4)



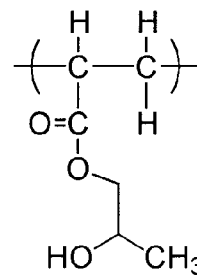
式(a2-2)



式(a2-5)

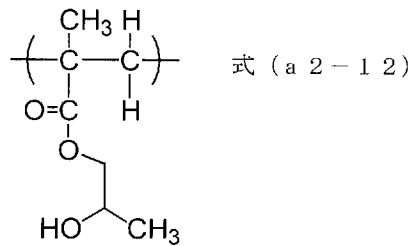
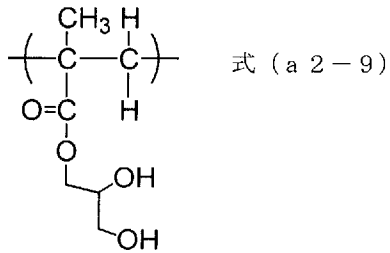
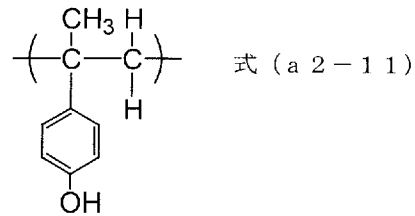
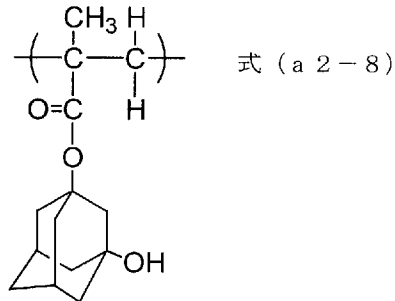
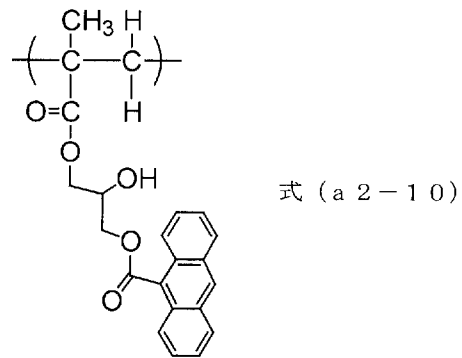
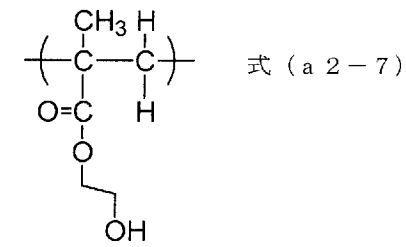


式(a2-3)



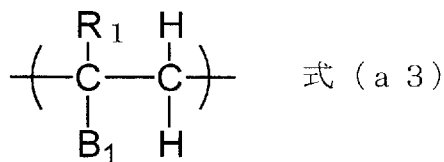
式(a2-6)

[化6]



[0023] また、ポリマーを構成する全ての単位構造(数)に占める式(a1)の単位構造(数)と式(a2)の単位構造(数)と式(a3)の単位構造(数)の割合を0.02以上とするポリマーを有機下層膜(A)形成組成物として用いることができる。式(a3)の単位構造を導入することで、ドライエッチング耐性を著しく低下させずに、下層膜の吸光度を調節することができる。

[化7]



(式中、R₁は式(a1)で定義されたRと同じ意味であり、B₁は脂肪族環状化合物含有エステル又は芳香族化合物含有エステルを含む有機基である。)

[0024] B₁において、脂肪族環状化合物含有エステル又は芳香族化合物含有エステルを

含む有機基は、例えばカルボキシル基含有樹脂と、脂肪族環状化合物又は芳香族化合物のアルコールとを反応させて得られる有機基である。

[0025] 脂肪族環状化合物含有エステルに含まれる脂肪族環状化合物としては、炭素原子数3～20のシクロアルカン、シクロアルケン、ノルボルネン誘導体、及びアダマンタン誘導体等の化合物が挙げられる。

シクロアルカンとしては、置換又は未置換のシクロプロパン、シクロブタン、シクロヘキサン、シクロノナン等が挙げられ、シクロアルケンとしては置換又は未置換のシクロプロペン、シクロブテン、シクロヘキセン、シクロノネン等が挙げられ、ノルボルネン誘導体としては置換又は未置換のノルボルネンが挙げられ、アダマンタン誘導体としては置換又は未置換のアダマンタン、ジアママンタン、トリアマンタン等が挙げられる。

また、芳香族化合物含有エステルに含まれる芳香族化合物としては置換又は未置換のベンゼン環、アントラセン環が挙げられる。芳香族化合物の置換基としては上記で定義されたXが挙げられ、置換基Xは各ベンゼン環、アントラセン環等に最大置換可能な数まで置換することができる。

[0026] 式(a1)の単位構造と式(a2)の単位構造と式(a3)の単位構造を含むポリマーにおいて、ポリマーを構成する全ての単位構造(数)に対する各単位構造(数)の割合の合計は1.00である。ポリマーを構成する全ての単位構造(数)に対する、式(a1)の単位構造(数)と式(a2)の単位構造(数)と式(a3)の単位構造(数)が占める割合が、それぞれ0.02以上となることが必要であり、式(a1)と式(a2)と式(a3)の単位構造のモノマーと共重合可能なモノマーであれば、他のモノマーを共重合させることができる。その場合も、ポリマーを構成する全ての単位構造(数)に対する各単位構造(数)が占める割合の合計は1.00である。

[0027] 上記ポリマーは全ポリマー中に占める、必要な式(a1)と式(a2)と式(a3)の単位構造(数)の割合となるものであれば、ブロック共重合体、交互共重合体、又はランダム共重合体とすることもできる。

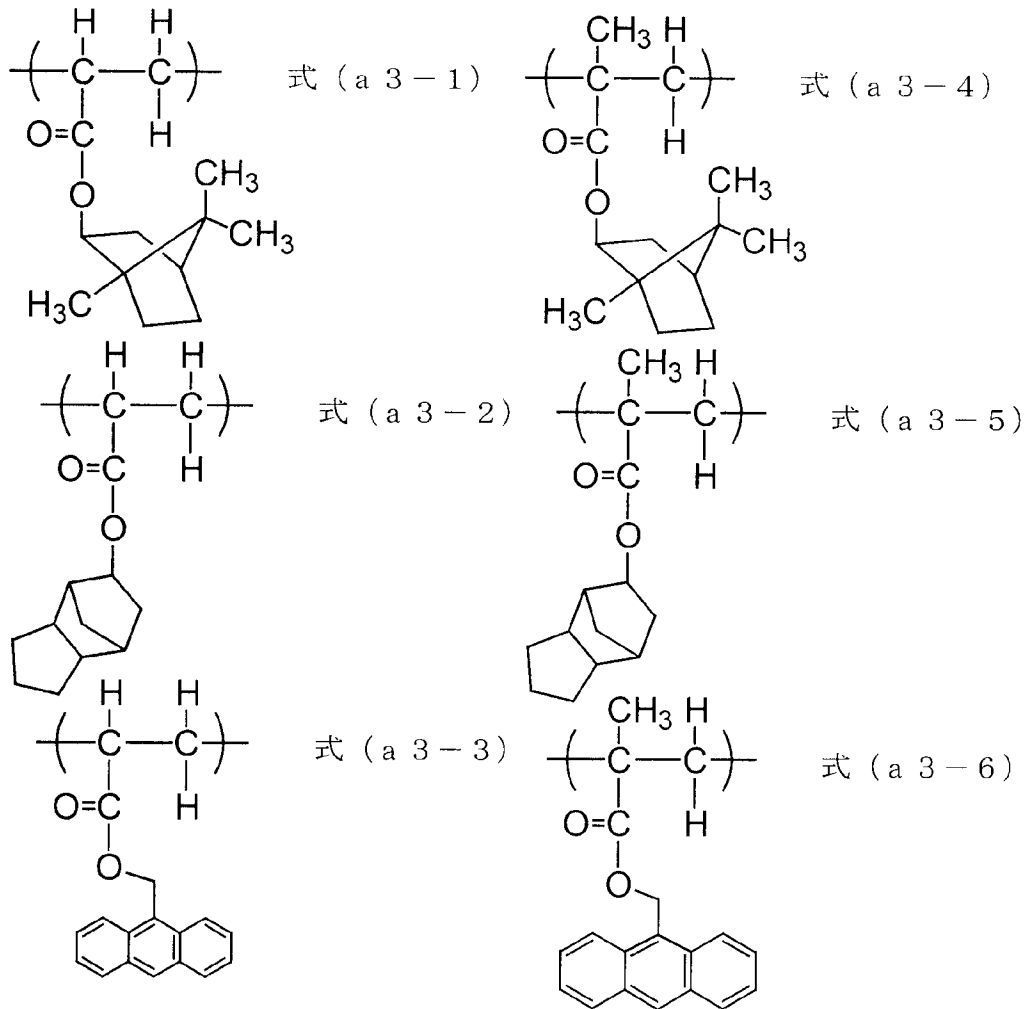
ポリマーを構成する全ての単位構造(数)に占める、式(a1)の単位構造(数)の割合を0.4～0.96、式(a2)の単位構造(数)の割合を0.02～0.58、且つ(a3)の単位構造(数)の割合を0.02～0.58とするポリマーとすることができる。

式(a3)の式中、 R_1 は式(a1)で定義された R_1 と同じ意味であり、 B_1 は脂肪族環状化合物含有エステルを含む有機基、又は芳香族化合物含有エステルを含む有機基である。

B_1 において、脂肪族環状化合物含有エステル又は芳香族化合物含有エステルを含む有機基は、例えばカルボキシル基含有樹脂と、脂肪族環状化合物又は芳香族化合物のアルコールとを反応させて得られる有機基である。

[0028] 式(a3)の構造単位的具体例を以下に例示する。

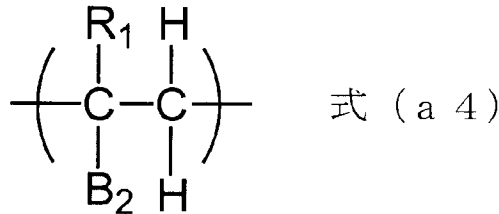
[化8]



[0029] また、ポリマーを構成する全ての単位構造(数)に占める式(a1)の単位構造(数)と式(a2)の単位構造(数)と式(a4)の単位構造(数)の割合を0.02以上とするポリマーを有機下層膜形成組成物として用いることができる。式(a4)の単位構造を導入す

ることで、ドライエッチング耐性を著しく低下させずに、下層膜の吸光度を調節することができる。

[化9]



(式中、 R_1 は式(a1)で定義された R_1 と同じ意味であり、 B_2 は置換若しくは未置換のベンゼン環又はアントラセン環である。)

[0030] 式(a1)の単位構造と式(a2)の単位構造と式(a4)の単位構造を含むポリマーにおいて、ポリマーを構成する全ての単位構造(数)に対する各単位構造(数)の割合の合計は1.00である。ポリマーを構成する全ての単位構造(数)に対する、式(a1)の単位構造(数)と式(a2)の単位構造(数)と式(a4)の単位構造(数)が占める割合が、それぞれ0.02以上となることが必要であり、式(a1)と式(a2)と式(a4)の単位構造のモノマーと共重合可能なモノマーであれば、他のモノマーを共重合させることができる。その場合も、ポリマーを構成する全ての単位構造(数)に対する各単位構造(数)が占める割合の合計は1.00である。

[0031] 上記ポリマーは全ポリマー中に占める、必要な式(a1)と式(a2)と式(a4)の単位構造(数)の割合となるものであれば、ブロック共重合体、交互共重合体、又はランダム共重合体とすることもできる。

ポリマーを構成する全ての単位構造(数)に占める、式(a1)の単位構造(数)の割合を0.4~0.96、式(a2)の単位構造(数)の割合を0.02~0.58、且つ(a4)の単位構造(数)の割合を0.02~0.58とするポリマーとすることができる。

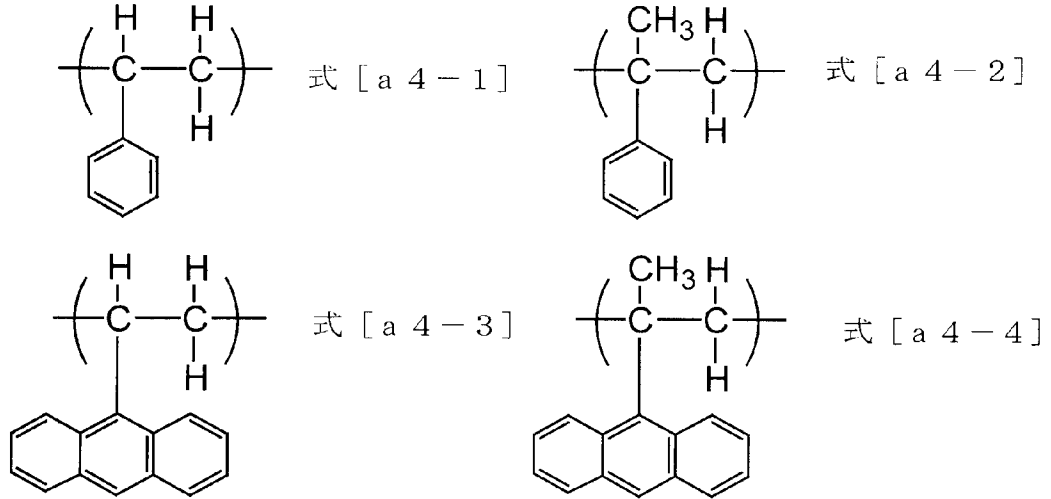
式(a4)の式中、 R_1 は式(a1)で定義された R_1 と同じ意味であり、 B_2 は置換若しくは未置換のベンゼン環又はアントラセン環である。

ベンゼン環又はアントラセン環の置換基としては上記で定義されたXが挙げられ、置換基Xは各ベンゼン環、アントラセン環に最大置換可能な数まで置換することがで

きる。

[0032] 式(a4)の単位構造の具体例を以下に例示する。

[化10]



上記構成のポリマーとしては、具体例として例えば以下に例示することができる。

ポリマー中における式(a1-1)と式(a2-1)の単位構造(数)の比が0.9:0.1であるポリマー

ポリマー中における式(a1-1)と式(a2-8)の単位構造(数)の比が0.4:0.6であるポリマー

ポリマー中における式(a1-1)と式(a2-10)の単位構造(数)の比が0.9:0.1であるポリマー、及び

ポリマー中における式(a1-1)と式(a2-7)と式(a3-6)の単位構造(数)の比が0.4:0.2:0.4であるポリマー、及び

ポリマー中における式(a1-1)と式(a2-5)と式(a4-1)の単位構造(数)の比が0.6:0.2:0.2であるポリマーを例示することができる。

[0033] 式(a1)の単位構造における置換基が、2-ビニルナフタレン、又は2-イソプロペニルナフタレンであり、式(a2)の単位構造が2-ヒドロキシアルキルアクリレート、又は2-ヒドロキシアルキルメタクリレートであり、ポリマーを構成する全ての単位構造(数)に占める式(a1)の単位構造(数)の割合が0.9であり、ポリマーを構成する全ての単位構造(数)に占める式(a2)の単位構造(数)の割合が0.1であるポリマーを好ましく

例示することができる。

[0034] 本発明に用いられる有機下層膜(A)形成組成物は、上塗りするケイ素含有ハードマスク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、有機下層膜(A)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、メラミン系、置換尿素系、またはそれらのポリマー系等が挙げられる。好ましくは、少なくとも2個の架橋形成置換基を有する架橋剤であり、メキシメチル化グリコールウリル、ブトキシメチル化グリコールウリル、メキシメチル化メラミン、ブトキシメチル化メラミン、メキシメチルベンゾグワナミン、ブトキシメチルベンゾグワナミン、メキシメチル尿素、ブトキシメチル尿素、メキシメチルチオ尿素、またはメキシメチルチオ尿素等の化合物である。また、これらの化合物の縮合体も使用することができる。架橋剤の添加量は、使用する塗布溶剤、使用する下地基板、要求される溶液粘度、要求される膜形状などにより変動するが、全固形分に対して0.001~80質量%、好ましくは0.01~50質量%、さらに好ましくは0.05~40質量%である。これら架橋剤は自己縮合による架橋反応を起こすこともあるが、本発明の上記のポリマー中に架橋性置換基が存在する場合は、それらの架橋性置換基と架橋反応を起こすことができる。

[0035] 上記架橋反応を促進するための触媒としてとして、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ピリジニウムp-トルエンスルホン酸、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、ナフタレンカルボン酸等の酸性化合物又は/及び2,4,4,6-テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、その他有機スルホン酸アルキルエステル等の熱酸発生剤を配合する事が出来る。配合量は全固形分に対して、0.0001~20質量%、好ましくは0.0005~10質量%である。

[0036] 本発明に用いられる有機下層膜(A)形成組成物は、光酸発生剤を添加する事が出来る。好ましい光酸発生剤としては、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光酸発生剤類、フェニルービス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロゲン含有化合物系光酸発生剤類、ベンゾイントシレート、N-ヒドロキ

シスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート等のスルホン酸系光酸発生剤類等が挙げられる。上記光酸発生剤は全固形分に対して、0.2~10質量%、好ましくは0.4~5質量%である。

[0037] 上記のポリマー(a)及び架橋剤成分、架橋触媒等を溶解させる溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコール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、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独で、または2種以上の組合せで使用される。

[0038] さらに、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。これらの溶剤の中でプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、及びシクロヘキサノン等がレベリング性の向上に対して好ましい。

[0039] 本願発明に用いられるケイ素含有ハードマスク(B層)は、ケイ素含有ハードマスク(B層)中のケイ素含有量が15~45質量%である。ケイ素成分はケイ素含有ポリマー(b)に由来する。

ケイ素含有ポリマー(b)はポリシラン(b1)、ポリシロキサン(b2)、又はポリカルボシラン(b3)を単独で用いること、又はそれらの組み合わせで用いることができる。

[0040] このケイ素含有ハードマスク(B層)は、ポリシラン(b1)、ポリシロキサン(b2)、ポリカルボシラン(b3)又はそれらの組み合わせを有するケイ素含有ポリマー(b)を含むも

のである。また、ケイ素含有ハードマスク(B層)は、ポリカルボシラン(b3)と、ポリシラン(b1)、ポリシロキサン(b2)、又はそれらの組み合わせとを有するケイ素含有ポリマー(b)を含むことができる。

ケイ素含有ハードマスク(B層)は、ケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物を有機下層膜(A層)上に塗布して乾燥により溶剤を除去してケイ素含有ハードマスク(B層)が形成される。

ケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物は、ケイ素含有ポリマー(b)、架橋触媒、及び溶剤を含む。

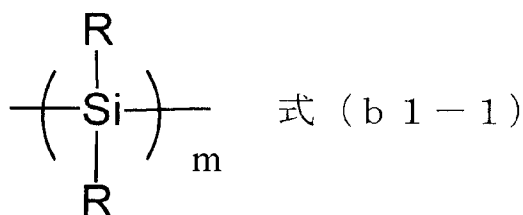
[0041] 本発明に用いられるケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物における固形分の割合は、各成分が均一に溶解している限りは特に限定はないが、例えば1～50質量%であり、または5～40質量%であり、または10～30質量%である。ここで固形分とは、ケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。

ケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物において、ケイ素含有ポリマー(b)は固形分当たり10質量%以上であり、例えば30質量%～99質量%であり、例えば50質量%～99質量%であり、例えば65質量%～99質量%である。

[0042] ケイ素含有ポリマー(b)においてポリカルボシランを含有する場合は、ポリシラン(b1)、ポリシロキサン(b2)又はその組み合わせからなる合計量(b1+b2)と、ポリカルボシラン(b3)の質量比は、100質量部の(b3)に対して、1～10000質量部の(b1+b2)の割合で含有するものである。また100質量部の(b1)に対して1～10000質量部の(b2)を配合するものである。

[0043] ポリシラン樹脂(b1)は式(b1-1)：

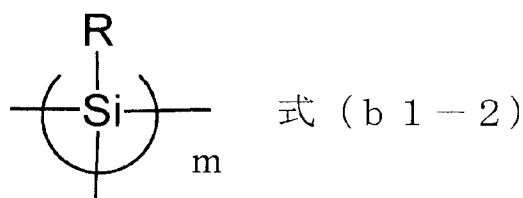
[化11]



(式中、各Rはそれぞれ独立して水素原子、ヒドロキシル基、炭素原子数1～10の環

状又は鎖状アルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数7～15のアラルキル基、炭素原子数6～14のアリール基、炭素原子数7～15のアリールオキシアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、または炭素原子数2～10のアルコキシアルキル基を表し、mは繰り返し単位の数であって10～300を示す。)、式(b1-2):

[化12]



(式中、R及びmは式(b1-1)で定義されたものと同じ意味である。)、又はそれらの組み合わせを有するものである。

[0044] 式(b1-1)及び式(b1-2)において、各Rはそれぞれ独立して水素原子、ヒドロキシル基、炭素原子数1～10の環状又は鎖状アルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数7～15のアラルキル基、炭素原子数6～14のアリール基、炭素原子数7～15のアリールオキシアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、または炭素原子数2～10のアルコキシアルキル基を示す。

[0045] アルキル基としては環状又は鎖状アルキル基が挙げられる。

炭素原子数1～10の環状アルキル基としては、例えばシクロプロピル、シクロブチル、1-メチルシクロプロピル、2-メチルシクロプロピル、シクロペンチル、1-メチルシクロブチル、2-メチルシクロブチル、3-メチルシクロブチル、1,2-ジメチルシクロプロピル、2,3-ジメチルシクロプロピル、1-エチルシクロプロピル、2-エチルシクロプロピル、シクロヘキシル、1-メチルシクロペンチル、2-メチルシクロペンチル、3-メチルシクロペンチル、1-エチルシクロブチル、2-エチルシクロブチル、3-エチルシクロブチル、1,2-ジメチルシクロブチル、1,3-ジメチルシクロブチル、2,2-ジメチルシクロブチル、2,3-ジメチルシクロブチル、2,4-ジメチルシクロブチル、3,3-ジメチルシクロブチル、1-n-プロピルシクロプロピル、2-n-プロピルシクロプロピル、1-i-プロピルシク

ロプロピル、2-*i*-プロピル-シクロプロピル、1,2,2-トリメチル-シクロプロピル、1,2,3-トリメチル-シクロプロピル、2,2,3-トリメチル-シクロプロピル、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル及び2-エチル-3-メチル-シクロプロピル等が挙げられる。

[0046] 炭素原子数1~10の鎖状アルキル基としては、直鎖又は分枝を有するアルキル基であり、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、1-メチル-*n*-ブチル、2-メチル-*n*-ブチル、3-メチル-*n*-ブチル、1,1-ジメチル-*n*-プロピル、1,2-ジメチル-*n*-プロピル、2,2-ジメチル-*n*-プロピル、1-エチル-*n*-プロピル、*n*-ヘキシル、1-メチル-*n*-ペンチル、2-メチル-*n*-ペンチル、3-メチル-*n*-ペンチル、4-メチル-*n*-ペンチル、1,1-ジメチル-*n*-ブチル、1,2-ジメチル-*n*-ブチル、1,3-ジメチル-*n*-ブチル、2,2-ジメチル-*n*-ブチル、2,3-ジメチル-*n*-ブチル、3,3-ジメチル-*n*-ブチル、1-エチル-*n*-ブチル、2-エチル-*n*-ブチル、1,1,2-トリメチル-*n*-プロピル、1,2,2-トリメチル-*n*-プロピル、1-エチル-1-メチル-*n*-プロピル及び1-エチル-2-メチル-*n*-プロピル等が挙げられる。

[0047] 炭素原子数1~10のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*i*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*i*-ブトキシ、*s*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、*n*-ペントキシ、1-メチル-*n*-ブトキシ、2-メチル-*n*-ブトキシ、3-メチル-*n*-ブトキシ、1,1-ジメチル-*n*-プロポキシ、1,2-ジメチル-*n*-プロポキシ、2,2-ジメチル-*n*-プロポキシ、1-エチル-*n*-プロポキシ、*n*-ヘキシルオキシ、1-メチル-*n*-ペンチルオキシ、2-メチル-*n*-ペンチルオキシ、3-メチル-*n*-ペンチルオキシ、4-メチル-*n*-ペンチルオキシ、1,1-ジメチル-*n*-ブトキシ、1,2-ジメチル-*n*-ブトキシ、1,3-ジメチル-*n*-ブトキシ、2,2-ジメチル-*n*-ブトキシ、2,3-ジメチル-*n*-ブトキシ、3,3-ジメチル-*n*-ブトキシ、1-エチル-*n*-ブトキシ、2-エチル-*n*-ブトキシ、1,1,2-トリメチル-*n*-プロピル、1,2,2-トリメチル-*n*-プロポキシ、1-エチル-1-メチル-*n*-プロポキシ、及び1-エチル-2-

メチル-n-プロポキシ等が挙げられる。

[0048] 炭素原子数7~15のアラルキル基としては、例えばベンジル基、o-メチルベンジル基、m-メチルベンジル基、p-メチルベンジル基、o-クロルベンジル基、m-クロルベンジル基、p-クロルベンジル基、o-フルオロベンジル基、p-フルオロベンジル基、o-メトキシベンジル基、p-メトキシベンジル基、p-ニトロベンジル基、p-シアノベンジル基、フェネチル基、o-メチルフェネチル基、m-メチルフェネチル基、p-メチルフェネチル基、o-クロルフェネチル基、m-クロルフェネチル基、p-クロルフェネチル基、o-フルオロフェネチル基、p-フルオロフェネチル基、o-メトキシフェネチル基、p-メトキシフェネチル基、p-ニトロフェネチル基、p-シアノフェネチル基、3-フェニルプロピル基、4-フェニルブチル基、5-フェニルペンチル基、6-フェニルヘキシル基、 α -ナフチルメチル基、 β -ナフチルメチル基、o-ビフェニルメチル基、m-ビフェニルメチル基、p-ビフェニルメチル基、1-アントリルメチル基、2-アントリルメチル基、9-アントリルメチル基、1-フェナントリルメチル基、2-フェナントリルメチル基、3-フェナントリルメチル基、4-フェナントリルメチル基、9-フェナントリルメチル基、 α -ナフチルエチル基、 β -ナフチルエチル基、o-ビフェニルエチル基、m-ビフェニルエチル基、p-ビフェニルエチル基、1-アントリルエチル基、2-アントリルエチル基、9-アントリルエチル基、1-フェナントリルエチル基、2-フェナントリルエチル基、3-フェナントリルエチル基、4-フェナントリルエチル基及び9-フェナントリルエチル基が挙げられる。

[0049] 炭素原子数6~14のアリール基としては、例えばフェニル基、o-メチルフェニル基、m-メチルフェニル基、p-メチルフェニル基、o-クロロフェニル基、m-クロロフェニル基、p-クロロフェニル基、o-フルオロフェニル基、p-フルオロフェニル基、o-メトキシフェニル基、p-メトキシフェニル基、p-ニトロフェニル基、p-シアノフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、o-ビフェニル基、m-ビフェニル基、p-ビフェニル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基及び9-フェナントリル基が挙げられる。

[0050] 炭素原子数7~15のアリールオキシアルキル基としては、フェニルオキシメチル基、o-メチルフェニルオキシエチル基、m-メチルフェニルオキシメチル基、p-メチルフェニルオキシプロピル基、o-クロロフェニルオキシメチル基、m-クロロフェニルオキシ

エチル基、p-クロロフェニルオキシイソプロピル基、o-フルオロフェニルオキシエチル基、p-フルオロフェニルオキシブトキシ基、o-メトキシフェニルオキシ-n-ペンチル基、p-メトキシフェニルオキシ-t-ブチル基、p-ニトロフェニルオキシメチル基、p-シアノフェニルオキシ-s-ブチル基、 α -ナフチルオキシメチル基、 β -ナフチルオキシエチル基、o-ビフェニルオキシメチル基、m-ビフェニルオキシメチル基、p-ビフェニルオキシメチル基、1-アントリルオキシメチル基、2-アントリルオキシメチル基、9-アントリルオキシメチル基、1-フェナントリルオキシメチル基、2-フェナントリルオキシメチル基、3-フェナントリルオキシメチル基、4-フェナントリルオキシメチル基及び9-フェナントリルオキシメチル基が挙げられる

[0051] 炭素原子数2~10のアルケニル基としては、エテニル、1-プロペニル、2-プロペニル、1-メチル-1-エテニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、2-メチル-1-プロペニル、2-メチル-2-プロペニル、1-エチルエテニル、1-メチル-1-プロペニル、1-メチル-2-プロペニル、1-ペンテニル、2-ペンテニル、3-ペンテニル、4-ペンテニル、1-n-プロピルエテニル、1-メチル-1-ブテニル、1-メチル-2-ブテニル、1-メチル-3-ブテニル、2-エチル-2-プロペニル、2-メチル-1-ブテニル、2-メチル-2-ブテニル、2-メチル-3-ブテニル、3-メチル-1-ブテニル、3-メチル-2-ブテニル、3-メチル-3-ブテニル、1,1-ジメチル-2-プロペニル、1-i-プロピルエテニル、1,2-ジメチル-1-プロペニル、1,2-ジメチル-2-プロペニル、1-シクロペンテニル、2-シクロペンテニル、3-シクロペンテニル、1-ヘキセニル、2-ヘキセニル、3-ヘキセニル、4-ヘキセニル、5-ヘキセニル、1-メチル-1-ペンテニル、1-メチル-2-ペンテニル、1-メチル-3-ペンテニル、1-メチル-4-ペンテニル、1-n-ブチルエテニル、2-メチル-1-ペンテニル、2-メチル-2-ペンテニル、2-メチル-3-ペンテニル、2-メチル-4-ペンテニル、2-n-プロピル-2-プロペニル、3-メチル-1-ペンテニル、3-メチル-2-ペンテニル、3-メチル-3-ペンテニル、3-メチル-4-ペンテニル、3-エチル-3-ブテニル、4-メチル-1-ペンテニル、4-メチル-2-ペンテニル、4-メチル-3-ペンテニル、4-メチル-4-ペンテニル、1,1-ジメチル-2-ブテニル、1,1-ジメチル-3-ブテニル、1,2-ジメチル-1-ブテニル、1,2-ジメチル-2-ブテニル、1,2-ジメチル-3-ブテニル、1-メチル-2-エチル-2-プロペニル、1-s-ブチルエテニル、1,3-ジメチル-1-ブテニル、1,3-ジメチル-

2-ブテニル、1,3-ジメチル-3-ブテニル、1-*i*-ブチルエテニル、2,2-ジメチル-3-ブテニル、2,3-ジメチル-1-ブテニル、2,3-ジメチル-2-ブテニル、2,3-ジメチル-3-ブテニル、2-*i*-プロピル-2-プロペニル、3,3-ジメチル-1-ブテニル、1-エチル-1-ブテニル、1-エチル-2-ブテニル、1-エチル-3-ブテニル、1-*n*-プロピル-1-プロペニル、1-*n*-プロピル-2-プロペニル、2-エチル-1-ブテニル、2-エチル-2-ブテニル、2-エチル-3-ブテニル、1,1,2-トリメチル-2-プロペニル、1-*t*-ブチルエテニル、1-メチル-1-エチル-2-プロペニル、1-エチル-2-メチル-1-プロペニル、1-エチル-2-メチル-2-プロペニル、1-*i*-プロピル-1-プロペニル、1-*i*-プロピル-2-プロペニル、1-メチル-2-シクロペンテニル、1-メチル-3-シクロペンテニル、2-メチル-1-シクロペンテニル、2-メチル-2-シクロペンテニル、2-メチル-3-シクロペンテニル、2-メチル-4-シクロペンテニル、2-メチル-5-シクロペンテニル、2-メチレン-シクロペンチル、3-メチル-1-シクロペンテニル、3-メチル-2-シクロペンテニル、3-メチル-3-シクロペンテニル、3-メチル-4-シクロペンテニル、3-メチル-5-シクロペンテニル、3-メチレン-シクロペンチル、1-シクロヘキセニル、2-シクロヘキセニル及び3-シクロヘキセニル等が挙げられる。

[0052] 炭素原子数2~10のアルコキシアルキル基としては、例えばメキシメチル、エトキシメチル、*n*-プロポキシエチル、*i*-プロポキシメチル、*n*-ブトキシメチル、*i*-ブトキシエチル、*s*-ブトキシメチル、*t*-ブトキシエチル、*n*-ペントキシ-*i*-プロピル、1-メチル-*n*-ブトキシメチル、2-メチル-*n*-ブトキシエチル、3-メチル-*n*-ブトキシエチル、1, 1-ジメチル-*n*-プロポキシメチル、1, 2-ジメチル-*n*-プロポキシエチル、2, 2-ジメチル-*n*-プロポキシエチル、1-エチル-*n*-プロポキシ-*t*-ブチル、*n*-ヘキシルオキシメチル、1-メチル-*n*-ペンチルオキシメチル、2-メチル-*n*-ペンチルオキシエチル、3-メチル-*n*-ペンチルオキシプロピル、4-メチル-*n*-ペンチルオキシ-*s*-ブチル、1, 1-ジメチル-*n*-ブトキシメチル、1, 2-ジメチル-*n*-ブトキシエチル、1, 3-ジメチル-*n*-ブトキシエチル、2, 2-ジメチル-*n*-ブトキシ-*i*-プロピル、2, 3-ジメチル-*n*-ブトキシエチル、3, 3-ジメチル-*n*-ブトキシプロピル、1-エチル-*n*-ブトキシエチル、2-エチル-*n*-ブトキシメチル、1, 1, 2-トリメチル-*n*-プロポキシ-*t*-ブチル、1, 2, 2, -トリメチル-

n-プロポキシエチル、1-エチル-1-メチル-n-プロポキシエチル、及び1-エチル-2-メチル-n-プロポキシメチル等が挙げられる。

[0053] 式(b1-1)の構造を有する樹脂においてmは繰り返し単位の数であって、10~300の整数を示す。式(b1-1)の構造を有する樹脂の重量平均分子量は400~12000、又は2000~12000である。

式(b1-2)の構造を有する樹脂においてRは上記式(b1-1)で示された置換基の種類から選択することができる。またmは上記式(b1-1)で示されたのと同じ範囲から選択することができる。

[0054] ポリシラン樹脂(b1)において、式(b1-1)の構造を有するポリマー、式(b1-2)の構造を有するポリマー、式(b1-1)と式(b1-2)の構造を有するポリマーが挙げられる。式(b1-1)と式(b1-2)の構造を単独で用いたポリマーの場合も、式(b1-1)と式(b1-2)の構造を組み合わせ用いたポリマーの場合も、それら繰り返し単位の数mの合計は10~300であって、重量平均分子量は400~12000、又は2000~12000である。

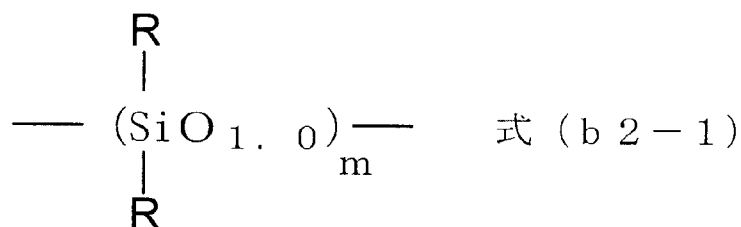
上記ポリシランは、式(b1-1)中のm:式(b1-2)中のmの比が30%~70%:70%~30%であることが好ましい。

[0055] ポリシラン(b1)にはその樹脂の両末端には水酸基が存在する。この水酸基は式(b1-1)~式(b1-2)のポリマーの間で、又はこれらポリマーとポリシロキサン、ポリカルボシランとの間で熱焼成によって縮重合反応を起こし、3次元の架橋が進行する。その結果、溶媒に不溶となる。

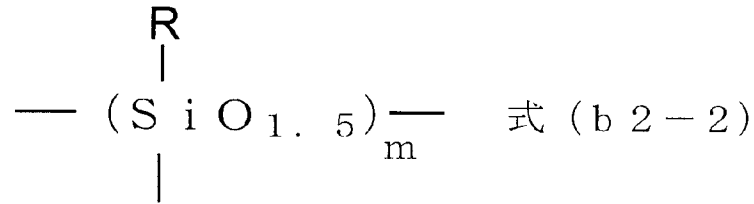
ポリシロキサン(b2)は例えば式(b2-1)~式(b2-3)で示される構造を有する樹脂である。

ポリシロキサン(b2)が式(b2-1):

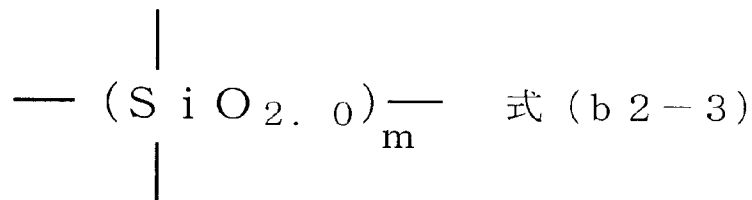
[化13]



(式中、R及びmは式(b1-1)で定義されたものと同じ意味である。)、式(b2-2):
[化14]



(式中、R及びmは式(b1-1)で定義されたものと同じ意味である。)、式(b2-3):
[化15]



(式中、mは式(b1-1)で定義されたものと同じ意味である。)、又はそれらの組み合わせである。

式(b2-1)～式(b2-3)においてRはそれぞれ上記式(b1-1)で示された置換基の種類から選択することができる。またmは上記式(b1-1)で示されたのと同じ範囲から選択することができる。ポリシロキサン(b2)は、式(b2-1)の構造を有するポリマー、式(b2-2)の構造を有するポリマー、式(b2-3)の構造を有するポリマー、式(b2-1)と式(b2-2)の構造を有するポリマー、式(b2-1)と式(b2-3)の構造を有するポリマー、式(b2-2)と式(b2-3)の構造を有するポリマー、式(b2-1)と式(b2-2)と式(b2-3)の構造を有するポリマーが挙げられる。

[0056] ポリシロキサン樹脂(b2)は、式(b2-1)～式(b2-3)の構造を単独で用いたポリマーの場合も、式(b2-1)～式(b2-3)の構造を任意に組み合わせたポリマーの場合も、繰り返し単位の数mの合計は10～300の整数を示し、重量平均分子量は400～12000、又は2000～12000である。

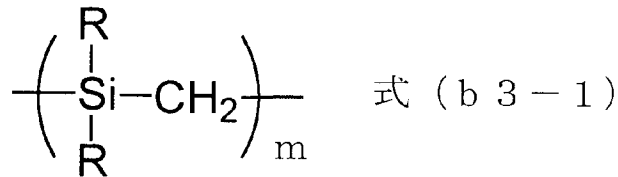
上記ポリシロキサンは、全ポリシロキサン中における式(b2-2)の構造が占める質量の割合を30質量%以上、好ましくは40質量%以上とすることが好ましい。

式(b2-1)～式(b2-3)の構造を有するポリマーの両末端には水酸基が存在する。この水酸基は式(b2-1)～式(b2-3)のポリマーの間で、又はこれら樹脂とポリシラン、ポリカルボシランとの間で熱焼成によって縮重合反応を起こし、3次元の架橋が進行する。その結果、溶媒に不溶となる。

[0057] ポリカルボシラン樹脂(b3)は例えば式(b3-1)と式(b3-2)で示される構造を有するポリマーである。

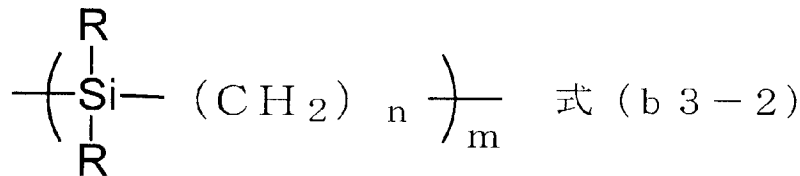
ポリカルボシラン樹脂(b3)が、式(b3-1)：

[化16]



(式中、R及びmは式(b1-1)で定義されたものと同じ意味である。)、(b3-2)：

[化17]



(式中、R及びmは式(b1-1)で定義されたものと同じ意味であり、nは繰り返し単位の数であって1～10を示す。)、又はそれらの組み合わせである。

[0058] 式(b3-1)～式(b3-2)においてRはそれぞれ上記式(b1-1)で示された置換基の種類から選択することができる。またmは上記式(b1-1)で示されたのと同じ範囲から選択することができる。ポリカルボシラン(b3)において、式(b3-1)の構造を有するポリマー、式(b3-2)の構造を有するポリマー、式(b3-1)と式(b3-2)の構造を有するポリマーが挙げられる。式(b3-1)と式(b3-2)の構造を単独で用いたポリマーの場合も、式(b3-1)と式(b3-2)の構造を組み合わせ用いたポリマーの場合も、それら繰り返し単位の数mの合計は10～300の整数を示し、重量平均分子量は400～12000、又は2000～12000である。

[0059] 式(b3-1)～式(b3-2)の構造を有するポリマーの両末端には水酸基が存在する。この水酸基は式(b3-1)～式(b3-2)の樹脂の間で、又はこれら樹脂とポリシラン樹脂やポリシロキサン樹脂との間で熱焼成によって縮重合反応を起こし、3次元の架橋が進行する。その結果、溶媒に不溶となる。

上記ポリカルボシランは、全ポリカルボシラン中における式(b3-1)の構造が占める質量の割合を50質量%以上、好ましくは70質量%以上とすることが好ましい。

[0060] ケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物に用いられる架橋触媒は、例えばプロトン酸を使用することができる。例えば、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸、スルホサリチル酸及びカンファースルホン酸等のスルホン酸化合物が挙げられる。また、サリチル酸、クエン酸、安息香酸及びヒドロキシ安息香酸等のカルボン酸化合物が挙げられる。架橋触媒としては、芳香族スルホン酸化合物が好ましく使用することができる。芳香族スルホン酸化合物の具体例としては、p-トルエンスルホン酸、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸、スルホサリチル酸、4-クロロベンゼンスルホン酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、及びピリジニウム-1-ナフタレンスルホン酸等を挙げることができる。

[0061] 架橋触媒は、一種のみを使用することができ、また、二種以上を組み合わせて用いることもできる。架橋触媒は、ケイ素含有ポリマー(b)100質量部に対して、0.1～10質量部、または0.5～5質量部、または1～3質量部である。

ケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物は、上記の成分の他、必要に応じてポリマー化合物、光酸発生剤及び界面活性剤等を含むことができる。

[0062] ポリマー化合物を使用することにより、本発明に用いるケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物から形成される膜のドライエッチング速度(単位時間当たりの膜厚の減少量)、減衰係数及び屈折率等を調整することができる。

ポリマー化合物としては特に制限はなく、種々のポリマーを使用することができる。縮重合ポリマー及び付加重合ポリマー等を使用することができる。ポリエステル、ポリスチレン、ポリイミド、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ポリビニルエーテル、フェノールノボラック、ナフトールノボラック、ポリエーテル、ポリアミド、ポリカーボネート等の

付加重合ポリマー及び縮重合ポリマーを使用することができる。吸光部位として機能するベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、トリアジン環、キノリン環、及びキノキサリン環等の芳香環構造を有するポリマーが好ましく使用される。

- [0063] そのようなポリマー化合物としては、例えば、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、スチレン、ヒドロキシスチレン、ベンジルビニルエーテル及びN-フェニルマレイミド等の付加重合性モノマーをその構造単位として含む付加重合ポリマーや、フェノールノボラック及びナフトールノボラック等の縮重合ポリマーが挙げられる。
- [0064] ポリマー化合物として付加重合ポリマーが使用される場合、そのポリマー化合物は単独重合体でもよく共重合体であってもよい。付加重合ポリマーの製造には付加重合性モノマーが使用される。そのような付加重合性モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、アクリルアミド化合物、メタクリルアミド化合物、ビニル化合物、スチレン化合物、マレイミド化合物、マレイン酸無水物、アクリロニトリル等が挙げられる。
- [0065] アクリル酸エステル化合物としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ノルマルヘキシルアクリレート、イソプロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2,2-トリクロロエチルアクリレート、2-ブロモエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、5-アクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラクトン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン及びグリシジルアクリレート等が挙げられる。
- [0066] メタクリル酸エステル化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ノルマルヘキシルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、2-

ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,2-トリクロロエチルメタクリレート、2-ブromoエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、5-メタクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラクソン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、グリシジルメタクリレート、2-フェニルエチルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート及びブromoフェニルメタクリレート等が挙げられる。

[0067] アクリルアミド化合物としては、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド及びN-アントリルアクリルアミド等が挙げられる。

[0068] メタクリルアミド化合物、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド及びN-アントリルアクリルアミド等が挙げられる。

[0069] ビニル化合物としては、ビニルアルコール、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ビニル酢酸、ビニルトリエトキシシラン、2-クロロエチルビニルエーテル、2-メトキシエチルビニルエーテル、ビニルナフタレン及びビニルアントラセン等が挙げられる。

[0070] スチレン化合物としては、スチレン、ヒドロキシスチレン、クロロスチレン、ブromoスチレン、メトキシスチレン、シアノスチレン及びアセチルスチレン等が挙げられる。

[0071] マレイミド化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド及びN-ヒドロキシエチルマレイミド等が挙げられる。

[0072] ポリマーとして縮重合ポリマーが使用される場合、そのようなポリマーとしては、例えば、グリコール化合物とジカルボン酸化合物との縮重合ポリマーが挙げられる。グリコール化合物としてはジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ブチレングリコール等が挙げられる。ジカルボン酸化合物としては、コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸、無水マレイン酸等が挙げられる。また、例えば、ポリピロメリットイミド、ポリ(p-

フェニレンテレフタルアミド)、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアミド、ポリイミドが挙げられる。

- [0073] ポリマー化合物の具体例としては、ポリスチレン、ポリ(4-ヒドロキシ)スチレン、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレートと4-ヒドロキシスチレンの共重合ポリマー、ポリ(2-ヒドロキシプロピル)メタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとアントリルメチルメタアクリレートの共重合ポリマー、ビニルエーテルとメチルビニルエーテルの共重合ポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとベンジルメタクリレートの共重合ポリマー、2-ヒドロキシエチルアクリレートとマレイミドの共重合ポリマー、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとスチレンとメチルメタクリレートの共重合ポリマー、グリシジルメタクリレートと2-ヒドロキシプロピルメタクリレートの共重合ポリマー及び、スチレンと4-ヒドロキシスチレンの共重合ポリマー等を挙げることができる。

ポリマー化合物にヒドロキシル基が含有されている場合は、このヒドロキシル基はケイ素含有ポリマーと架橋反応を形成することができる。

- [0074] ポリマー化合物としては、重量平均分子量が、例えば1000~1000000であり、または3000~300000であり、または5000~200000であり、または10000~100000であるポリマー化合物を使用することができる。

ポリマー化合物は一種のみを使用することができ、または二種以上を組み合わせて使用することができる。

ポリマー化合物がケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物に使用される場合、その割合としては、ケイ素含有ポリマー(b) 100質量部に対して、1~200質量部、または5~100質量部、または10~50質量部、または20~30質量部である。

- [0075] 光酸発生剤は、フォトレジストの露光時に酸を生ずる。そのため、下層膜の酸性度の調整ができる。これは、下層膜の酸性度を上層のフォトレジストとの酸性度に合わせるための一方法である。また、下層膜の酸性度の調整によって、上層に形成されるフォトレジストのパターン形状の調整ができる。

本発明のケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物に含まれる光酸発生剤としては、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、及びジスルホニルジアゾメタン化合物等が挙げられる。

- [0076] オニウム塩化合物としてはジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ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、ジフェニルヨードニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロノルマルオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート及びビス(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等のヨードニウム塩化合物、及びトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート及び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スルホニウム塩化合物等が挙げられる。
- [0077] スルホンイミド化合物としては、例えばN-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ノナフルオロノルマルブタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド及びN-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ナフタルイミド等が挙げられる。
- [0078] ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-ジメチルベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、及びメチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン等が挙げられる。
- [0079] 光酸発生剤は一種のみを使用することができ、または二種以上を組み合わせ使用することができる。
- 光酸発生剤がケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物に使用される場合、その割合としては、ケイ素含有ポリマー(b)100質量部に対して、0.01~5質量部、または0.1~3質量部、または0.5~1質量部である。
- [0080] 本発明のケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物に使用される溶剤としては、前記の固形分を溶解できる溶剤であれば、特に制限なく使用することができる。そのような溶剤としては、例えば、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、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、プロピレングリコールモノブチ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、エトキシ酢酸エチル、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、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、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プロピルエーテル、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メチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、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ジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジ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、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸アミル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸ヘキシル、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、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3

ーメチルー3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、及びγ-ブチロラクトン等を挙げることができる。これらの溶剤は単独で、または二種以上の組み合わせで使用することができる。

[0081] 本発明に用いられる有機反射防止膜(C層)は、有機反射防止膜(C層)に含まれるポリマーの分子構造が、フォトレジスト膜(D層)に含まれるポリマーの分子構造に近似しているものを用いることが好ましい。

本発明に用いられる有機反射防止膜(C層)は、ポリマーを構成する主鎖又は主鎖に結合した側鎖にベンゼン環、ヘテロ環又はそれらの組み合わせを有するポリマーを含む。これらはポリマーを構成する主鎖に結合した側鎖にベンゼン環、ヘテロ環又はそれらの組み合わせを有するポリマーが好ましい。

[0082] 有機反射防止膜(C層)のポリマーに含まれるヘテロ環はラクトン環、又はトリアジン環が好ましく例示される。

有機反射防止膜(C層)は、ポリマー中のベンゼン環の含有率が30~70質量%であることが好ましい。

上記ベンゼン環は、ポリマー主鎖中に含まれるフェニレン等に由来するベンゼン環、ポリマー主鎖に結合した側鎖中に含まれるフェニル基やフェニレン等に由来するベンゼン環等の、ポリマー中に含まれる全てのベンゼン環を含むものであり、その質量には、ベンゼン環に結合した置換基は含まれず、また、上記ベンゼン環には、ナフタレン環やアントラセン環は含まれない。

有機反射防止膜(C層)は、有機反射防止膜(C層)形成組成物をケイ素含有ハードマスク(B層)の上部に塗布し、焼成により溶媒を除去して有機反射防止膜(C層)を形成する。有機反射防止膜(C層)形成組成物は、ポリマー(c)、架橋剤、及び溶剤からなり、任意成分として架橋触媒、界面活性剤を含有する有機反射防止膜(C層)形成組成物の固形分は0.1~50質量%、または5~40質量%であり、または10~30質量%である。ここで固形分とは、有機反射防止膜(C層)形成組成物の全成分か

ら溶剤成分を除いたものである。

- [0083] 有機反射防止膜(C層)形成組成物において、ポリマー(c)は固形分当たり10質量%以上であり、例えば30質量%~99質量%であり、例えば50質量%~99質量%であり、例えば65質量%~99質量%である。

上記有機反射防止膜(C層)を形成するポリマーはラクトン構造(ラクトン環)を含有する樹脂(c1)が好ましい。上記ポリマー(c1)は主鎖又は主鎖と連結する側鎖に五員環構造をとる γ (ガンマ)-ラクトン構造又は六員環構造をとる δ (デルタ)-ラクトン構造が導入されたものである。

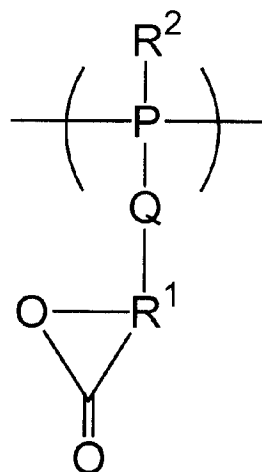
- [0084] 上記ポリマー(c1)の分子量は、使用する塗布溶剤、溶液粘度、膜形状などにより変動するが、重量平均分子量として1000~1000000、好ましくは1000~200000、さらに好ましくは1000~100000である。

上記ポリマー(c1)に用いられる γ -ラクトンは五員環構造を有するラクトンであり、例えば γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、テナロン酸等の置換、非置換の γ -ラクトンを例示する事が出来る。

また δ -ラクトンは六員環構造を有するラクトンであり、例えば δ -バレロラクトン、 δ -カプロラクトン等の置換、非置換の δ -ラクトンを例示する事が出来る。

- [0085] 上記ポリマー(c1)は、例えば主鎖に連結する側鎖にラクトン構造を有する化合物が結合した樹脂を用いることができ、それら樹脂としては少なくとも式(c1-1)の構造単位を有するものである。

[化18]



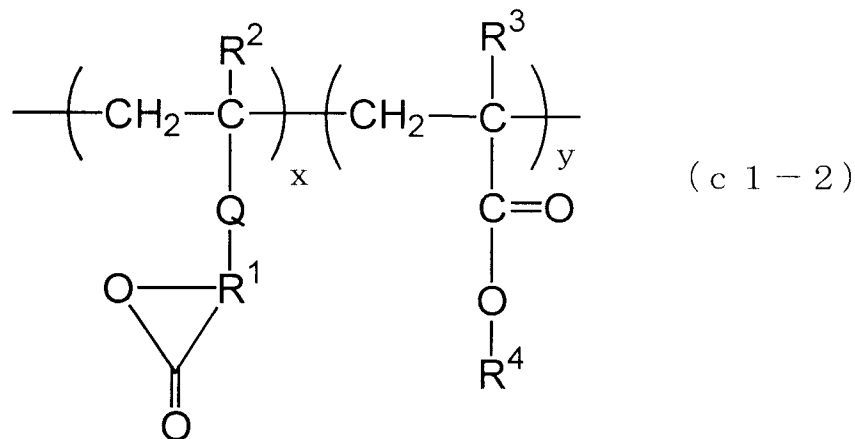
式(c1-1)

上記式(c1-1)中、QはPとR¹を結ぶ二価の連結基を示し、R¹は炭素原子数2から炭素原子数4の三価の炭化水素基を示し、Pは主鎖を構成する結合基を示し、R²は水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を示す。R¹で示される炭素原子数2から炭素数4の三価の炭化水素基はラクトン環を構成し、それら炭化水素基の一箇所でQを介してPと結合しているものであり、この炭化水素基は置換基を有する場合と非置換の場合がある。

[0086] 上記式(c1-1)の構造を有するポリマーは、例えばアクリル酸、ハロゲン化アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル系樹脂と、 α -ブプロモ- γ -ブチロラクトン、 α -ブプロモ- δ -バレロラクトン等のラクトンを反応させることにより製造することができる。

そして本発明に用いられる上記樹脂としては、アクリル系樹脂を主鎖に持ち、 γ -ラクトン若しくはその誘導体、又は δ -ラクトン若しくはその誘導体を側鎖に有する構造単位と、アクリル系樹脂からなる構造単位との組み合わせである共重合体(c1-2)の構造をとることができる。

[化19]



[0087] 上記(c1-2)のポリマーは有機反射防止膜(C層)とした時に、 γ -ラクトン構造、 δ -ラクトン構造又はそれら組み合わせからなる構造単位の導入量の増大に伴いドライエッチング速度が増加する。この好ましい割合としては(x)の繰り返し単位を有するラクトン環に由来する単位構造の割合が1~76%(x/x+y)、(y)の繰り返し単位を有するアクリル系樹脂に相当する単位構造の割合が99~24%(y/x+y)である。

。

上記(c1-2)中のx及びyは繰り返し単位の数を示し、 $x=5\sim 5000$ 、 $y=2\sim 5000$ であり、Q及び R^1 は上記(c1-1)で定義されたものと同じ意味である。 R^2 及び R^3 は水素原子、メチル基又はハロゲン原子を示し、 R^4 は水素原子、置換若しくは非置換の炭素原子数1~10のアルキル基、置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換の炭素環式芳香族基、又は置換若しくは非置換のヘテロ環式芳香族基を示す。

[0088] ここで、 R^4 の好ましい炭素原子数1~10のアルキル基としては、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、シクロプロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、 s -ブチル、 t -ブチル、シクロブチル、1-メチル-シクロプロピル、2-メチル-シクロプロピル、 n -ペンチル、1-メチル- n -ブチル、2-メチル- n -ブチル、3-メチル- n -ブチル、1,1-ジメチル- n -プロピル、1,2-ジメチル- n -プロピル、2,2-ジメチル- n -プロピル、1-エチル- n -プロピル、シクロペンチル、1-メチル-シクロブチル、2-メチル-シクロブチル、3-メチル-シクロブチル、1,2-ジメチル-シクロプロピル、2,3-ジメチル-シクロプロピル、1-エチル-シクロプロピル、2-エチル-シクロプロピル、 n -ヘキシル、1-メチル- n -ペンチル、2-メチル- n -ペンチル、3-メチル- n -ペンチル、4-メチル- n -ペンチル、1,1-ジメチル- n -ブチル、1,2-ジメチル- n -ブチル、1,3-ジメチル- n -ブチル、2,2-ジメチル- n -ブチル、2,3-ジメチル- n -ブチル、3,3-ジメチル- n -ブチル、1-エチル- n -ブチル、2-エチル- n -ブチル、1,1,2-トリメチル- n -プロピル、1,2,2-トリメチル- n -プロピル、1-エチル-1-メチル- n -プロピル、1-エチル-2-メチル- n -プロピル、シクロヘキシル、1-メチル-シクロペンチル、2-メチル-シクロペンチル、3-メチル-シクロペンチル、1-エチル-シクロブチル、2-エチル-シクロブチル、3-エチル-シクロブチル、1,2-ジメチル-シクロブチル、1,3-ジメチル-シクロブチル、2,2-ジメチル-シクロブチル、2,3-ジメチル-シクロブチル、2,4-ジメチル-シクロブチル、3,3-ジメチル-シクロブチル、1- n -プロピル-シクロプロピル、2- n -プロピル-シクロプロピル、1- i -プロピル-シクロプロピル、2- i -プロピル-シクロプロピル、1,2,2-トリメチル-シクロプロピル、1,2,3-トリメチル-シクロプロピル、2,2,3-トリメチル-シクロプロピル、1-エチル-2-メチル-シ

クロプロピル、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル及び2-エチル-3-メチル-シクロプロピル等が挙げられる。また、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、ヒドロキシブチルのような水酸基で置換されたアルキル基、トリクロロエチル、トリフルオロエチルのようなハロゲン原子で置換されたアルキル基等を挙げることができる。

[0089] 好ましい炭素原子数6~20のアラルキル基としてはベンジル基、o-メチルベンジル基、m-メチルベンジル基、p-メチルベンジル基、o-クロロベンジル基、m-クロロベンジル基、p-クロロベンジル基、o-フルオロベンジル基、p-フルオロベンジル基、o-メトキシベンジル基、p-メトキシベンジル基、p-ニトロベンジル基、p-シアノベンジル基、フェネチル基、o-メチルフェネチル基、m-メチルフェネチル基、p-メチルフェネチル基、o-クロルフェネチル基、m-クロルフェネチル基、p-クロルフェネチル基、o-フルオロフェネチル基、p-フルオロフェネチル基、o-メトキシフェネチル基、p-メトキシフェネチル基、p-ニトロフェネチル基、p-シアノフェネチル基、3-フェニルプロピル基、4-フェニルブチル基、5-フェニルペンチル基、6-フェニルヘキシル基、 α -ナフチルメチル基、 β -ナフチルメチル基、o-ビフェニルメチル基、m-ビフェニルメチル基、p-ビフェニルメチル基、1-アントリルメチル基、2-アントリルメチル基、9-アントリルメチル基、1-フェナントリルメチル基、2-フェナントリルメチル基、3-フェナントリルメチル基、4-フェナントリルメチル基、9-フェナントリルメチル基、 α -ナフチルエチル基、 β -ナフチルエチル基、o-ビフェニルエチル基、m-ビフェニルエチル基、p-ビフェニルエチル基、1-アントリルエチル基、2-アントリルエチル基、9-アントリルエチル基、1-フェナントリルエチル基、2-フェナントリルエチル基、3-フェナントリルエチル基、4-フェナントリルエチル基及び9-フェナントリルエチル基が挙げられる。

[0090] そして、好ましい炭素原子数6~20の炭素環式芳香族基としてはフェニル基、o-メチルフェニル基、m-メチルフェニル基、p-メチルフェニル基、o-クロロフェニル基、m-クロロフェニル基、p-クロロフェニル基、o-フルオロフェニル基、p-フルオロフェニル基、o-メトキシフェニル基、p-メトキシフェニル基、p-ニトロフェニル基、p-シアノフェニル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、o-ビフェニル基、m-

ビフェニル基、p-ビフェニル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基及び9-フェナントリル基が挙げられる。

- [0091] 好ましいヘテロ環式芳香族基としては、2-チエニル基、3-チエニル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ピラニル基、3-ピラニル基、4-ピラニル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、2-ベンゾチエニル基、3-ベンゾチエニル基、4-ベンゾチエニル基、5-ベンゾチエニル基、6-ベンゾチエニル基、7-ベンゾチエニル基、1-イソベンゾチエニル基、4-イソベンゾチエニル基、5-イソベンゾチエニル基、2-クロメニル基、3-クロメニル基、4-クロメニル基、5-クロメニル基、6-クロメニル基、7-クロメニル基、8-クロメニル基、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、1-イミダゾリル基、2-イミダゾリル基、4-イミダゾリル基、1-ピラゾリル基、3-ピラゾリル基、4-ピラゾリル基、2-チアゾリル基、4-チアゾリル基、5-チアゾリル基、3-イソチアゾリル基、4-イソチアゾリル基、5-イソチアゾリル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、3-イソオキサゾリル基、4-イソオキサゾリル基、5-イソオキサゾリル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、2-ピラジニル基、2-ピリミジニル基、4-ピリミジニル基、5-ピリミジニル基、3-ピリダジニル基、4-ピリダジニル基、1-インドリジニル基、2-インドリジニル基、3-インドリジニル基、5-インドリジニル基、6-インドリジニル基、7-インドリジニル基、8-インドリジニル基、1-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-インダゾリル基、2-インダゾリル基、3-インダゾリル基、4-インダゾリル基、5-インダゾリル基、6-インダゾリル基、7-インダゾリル基、1-プリニル基、2-プリニル基、3-プリニル基、6-プリニル基、7-プリニル基、8-プリニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イ

ソキノリル基、8-イソキノリル基、1-フタラジニル基、5-フタラジニル基、6-フタラジニル基、2-ナフチリジニル基、3-ナフチリジニル基、4-ナフチリジニル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、2-キナゾリニル基、4-キナゾリニル基、5-キナゾリニル基、6-キナゾリニル基、7-キナゾリニル基、8-キナゾリニル基、3-シンノリニル基、4-シンノリニル基、5-シンノリニル基、6-シンノリニル基、7-シンノリニル基、8-シンノリニル基、2-プテニジニル基、4-プテニジニル基、6-プテニジニル基、7-プテニジニル基及び3-フラザニル基等が挙げられる。R⁴は単独で用いることができるが、また、組み合わせて用いることもできる。

[0092] 上記式(c1-1)の構造を有する樹脂及び式(c1-2)の樹脂は、ランダム共重合体、ブロック共重合体あるいはグラフト共重合体のいずれであってもよい。本発明の有機反射防止膜(C層)を形成するポリマーは、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などの方法により合成することができる。その形態は溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合など種々の方法が可能である。

[0093] 上記有機反射防止膜(C層)を形成するポリマーは、窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン化合物、窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物又は窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン高分子化合物(c2)を含むことができる。

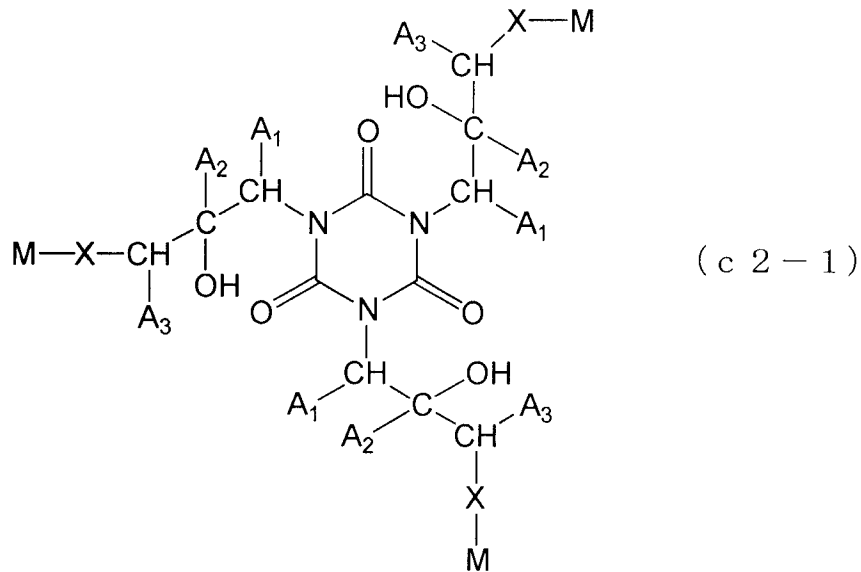
[0094] 有機反射防止膜(C層)を形成するための有機反射防止膜(C層)形成組成物は、窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン化合物、窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物又は窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン高分子化合物、及び溶剤からなるものであり、任意成分として架橋触媒、界面活性剤等を含むものである。本発明の反射防止膜形成組成物の固形分は、例えば0.1~50質量%であり、又、例えば0.5~30質量%である。ここで固形分とは、反射防止膜形成組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。

[0095] また、窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン

化合物、窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物又は窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン高分子化合物の配合量としては、全固形分100質量%当たり10質量%以上であり、例えば30質量%～99質量%であり、例えば50質量%～99質量%であり、更に、例えば60質量%～95質量%である。

[0096] 窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン化合物としては、式(c2-1)で表される化合物を挙げることが出来る。

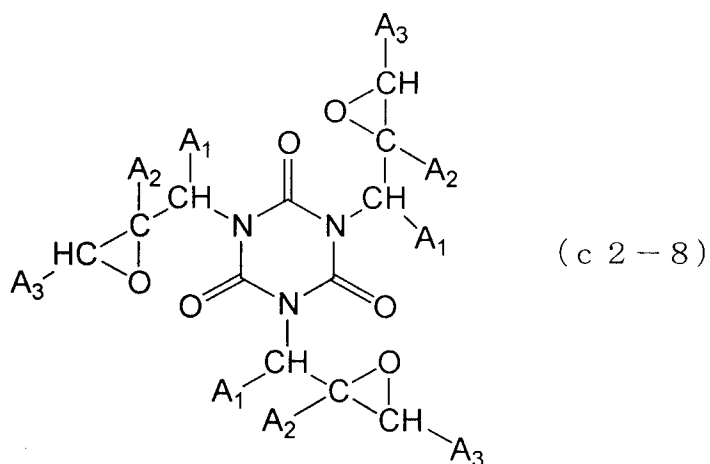
[化20]



式(c2-1)において A_1 、 A_2 及び A_3 はそれぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基を表し、Xは $-\text{OC}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}-$ を表し、ここでRは水素原子又はメチル基を表し、Mは炭素原子数1～6のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素原子数1～6のアルコキシ基又は炭素原子数1～6のアルキルチオ基で置換されていてもよいベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環を表す。

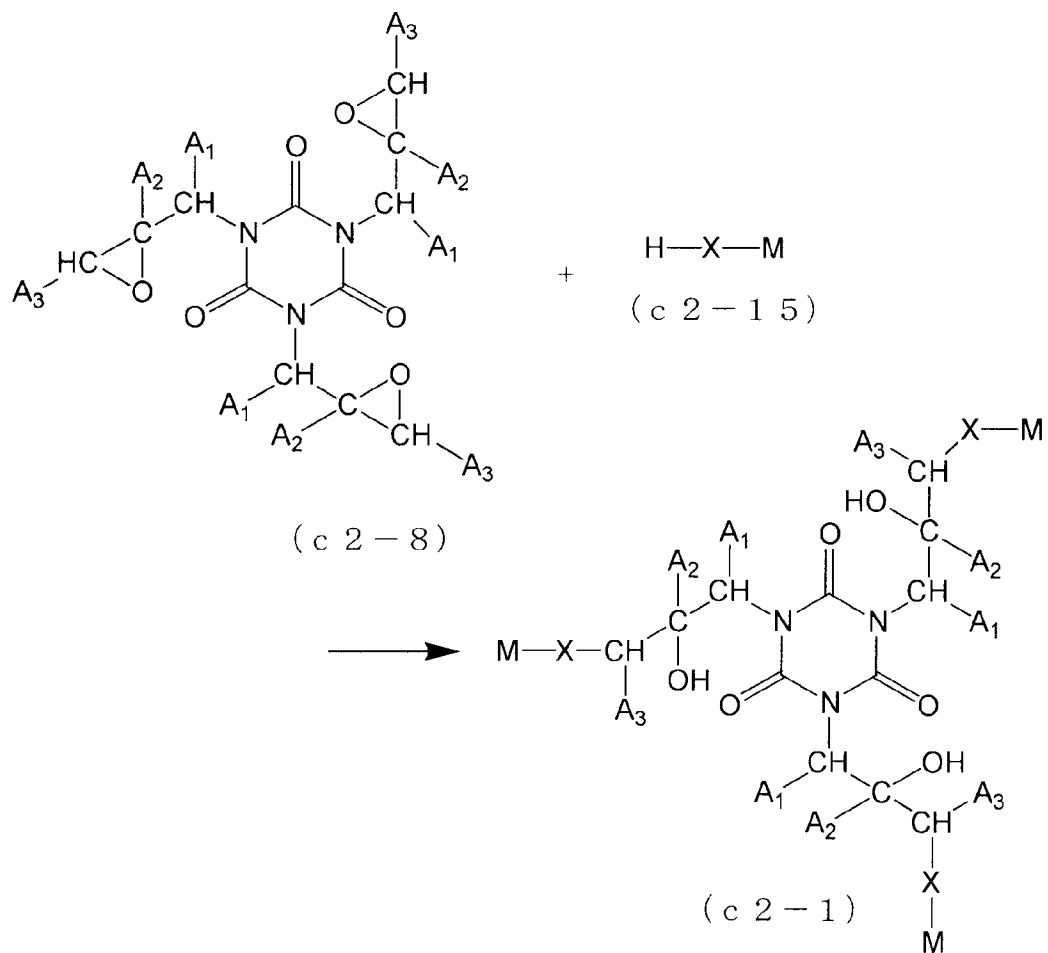
[0097] このような式(c2-1)の化合物は、例えば、式(c2-8)：

[化21]



で表される化合物と式(c2-15) :

[化22]



で表される化合物との反応により得ることが出来る。

式(c2-15)中、Xは-OC(=O)-、-S-、-O-又は-NR-を表し、ここでR

は水素原子又はメチル基を表し、Mは炭素原子数1～6のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素原子数1～6のアルコキシ基又は炭素原子数1～6のアルキルチオ基で置換されていてもよいベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環を表す。

[0098] このような、式(c2-8)で表される化合物と式(c2-15)で表される化合物との反応は、ベンゼン、トルエン、キシレン、乳酸エチル、乳酸ブチル、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、N-メチルピロリドン等の有機溶剤に溶解させた溶液状態で行なうことが好ましい。この反応において、式(c2-8)の化合物及び式(c2-15)の化合物は、それぞれ1種類のみを用いることができるが、又、2種類以上の化合物を組み合わせることもできる。また、本反応においては、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミド等の4級アンモニウム塩を本反応の触媒として用いることも可能である。本反応の反応温度、反応時間は使用する化合物、濃度等に依存するものであるが、反応時間0.1～100時間、反応温度20℃～200℃の範囲から適宜選択される。触媒を用いる場合、使用する化合物の全質量に対して0.001～50質量%の範囲で用いることができる。

[0099] 式(c2-1)で表される化合物を含む反射防止膜形成組成物において、その反射防止膜形成組成物より形成される反射防止膜の特性、特に、リソグラフィプロセスに用いられる照射光に対する吸光特性、減衰係数、屈折率等は、本反応に使用される式(c2-15)の化合物の種類に大きく依存するものである。また、反射防止膜形成組成物より形成される反射防止膜のエッチングによる除去工程に要する時間に対しても、使用される式(c2-15)の化合物の種類が影響を与えるものである。特に、式(c2-15)の化合物におけるベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環の置換基の種類及び数が、反射防止膜のエッチングによる除去工程に要する時間に影響を与えるものであり、ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含む置換基を導入し、又はその数を増加させることによりエッチングによる除去工程に要する時間を短縮できるものである。

[0100] 式(c2-1)で表される化合物を含む本発明の反射防止膜組成物を波長248nm(

KrFエキシマレーザー)の光を用いたプロセスに適用する場合には、式(c2-15)の化合物としてはナフタレン環又はアントラセン環を有する化合物(Mがナフタレン環又はアントラセン環)が好ましく用いられる。又、波長193nm(ArFエキシマレーザー)及び波長157nm(F2エキシマレーザー)の光を用いたプロセスに適用する場合にはベンゼン環(Mがベンゼン環)を有する化合物が好ましく用いられる。

[0101] 式(c2-1)の化合物を得るための反応に用いられる式(c2-8)の化合物としては、例えば、トリス-(2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート、トリス-(2-メチル-2,3-エポキシプロピル)-イソシアヌレート、トリス-(2,3-エポキシブチル)-イソシアヌレート等を挙げることが出来る。

[0102] 式(c2-1)の化合物を得るための反応に用いられる式(c2-15)の化合物としては、例えば、安息香酸、イソフタル酸モノエチルエステル、2,4-ジブロモ安息香酸、4-メチル安息香酸、2-メトキシ安息香酸、2,3,5-トリヨード安息香酸、2-クロロ-4-ニトロ安息香酸、4-フルオロ安息香酸、4-ヨード安息香酸、4-ブロモ安息香酸、4-t-ブチル安息香酸、3-トリフルオロメチル安息香酸、2-ニトロ安息香酸、4-イソプロポキシ安息香酸、3-シアノ安息香酸、3-フェニル安息香酸、3-ブロモ-4-メチル安息香酸、2,4,6-トリブロモ安息香酸、4-メチルチオ安息香酸、2-ブロモ-4-フルオロ安息香酸等を挙げることが出来る。

[0103] また、式(c2-15)の化合物としては、例えば、ナフタレン-2-カルボン酸、1-ブロモ-ナフタレン-2-カルボン酸、4-ブロモ-3-メトキシ-ナフタレン-2-カルボン酸、3-メチル-ナフタレン-2-カルボン酸、4-フルオロ-ナフタレン-1-カルボン酸、4-ニトロ-ナフタレン-1-カルボン酸、5-ブロモ-ナフタレン-1-カルボン酸、8-ヨード-ナフタレン-1-カルボン酸、アントラセン-9-カルボン酸、アントラセン-2-カルボン酸、10-ブロモ-アントラセン-9-カルボン酸等を挙げることが出来る。

[0104] また、式(c2-15)の化合物としては、例えば、フェノール、4-メチルフェノール、4-クロロフェノール、4-ブロモフェノール、4-ニトロフェノール、2,3,4,5-テトラブロモフェノール、ペンタブロモフェノール、4-ブロモ-2-フルオロフェノール、4-ヨードフェノール、2,4,6-トリヨードフェノール、2,5-ジメチル-4-ヨードフェ

ノール、4-メチルチオフェノール、3-メトキシフェノール、3-ブロモフェノール、2-シアノフェノール、2, 6-ジヨード-4-シアノフェノール、3-ヒドロキシ安息香酸メチルエステル、2-ナフトール、1-ブロモ-2-ナフトール、2-ニトロ-1-ナフトール、2-メチル-1-ナフトール、4-メトキシ-1-ナフトール、2, 4-ジクロロ-1-ナフトール、2-ヒドロキシ-ナフタレン-3-カルボン酸メチルエステル、2-ヒドロキシアントラセン、9-ヒドロキシアントラセン等を挙げることが出来る。

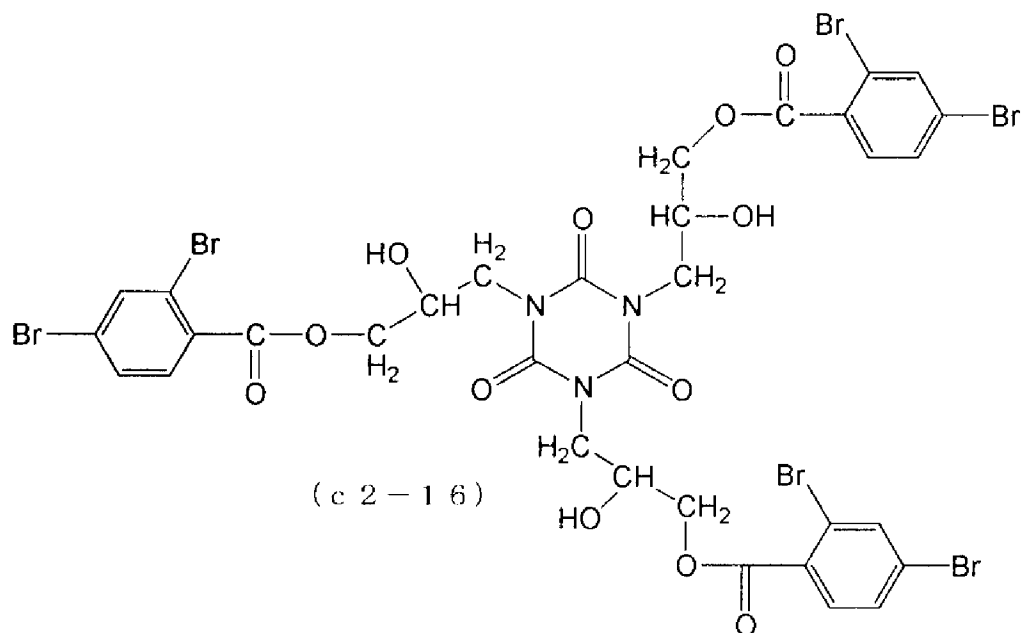
[0105] また、式(c2-15)の化合物としては、例えば、アニリン、3-クロロアニリン、2-ブロモアニリン、4-ヨードアニリン、3-メトキシアニリン、3-メチルチオアニリン、4-ニトロアニリン、3-イソプロピルアニリン、3, 5-ジブロモアニリン、2-フルオロ-4-ヨードアニリン、2-アミノ-5-ヨード安息香酸メチルエステル、2, 4, 6-トリブロモアニリン、4-ブロモ-3-メチルアニリン、2-ブロモ-4-ニトロアニリン、2-ブロモ-5-トリフルオロメチルアニリン、3-フェニルアニリン、1-アミノナフタレン、1-アミノ-4-ブロモナフタレン、1-アミノ-2-ニトロナフタレン、1-アミノアントラセン、9-アミノアントラセン等を挙げることが出来る。

[0106] 更に、式(c2-15)の化合物としては、例えば、チオフェノール、2-メチルチオフェノール、4-クロロチオフェノール、ペンタクロロチオフェノール、3-メトキシチオフェノール、3-ブロモチオフェノール、2-メルカプト安息香酸メチルエステル、4-ニトロチオフェノール、3-ヨードチオフェノール、1-ナフタレンチオール、9-メルカプトアントラセン等を挙げることが出来る。

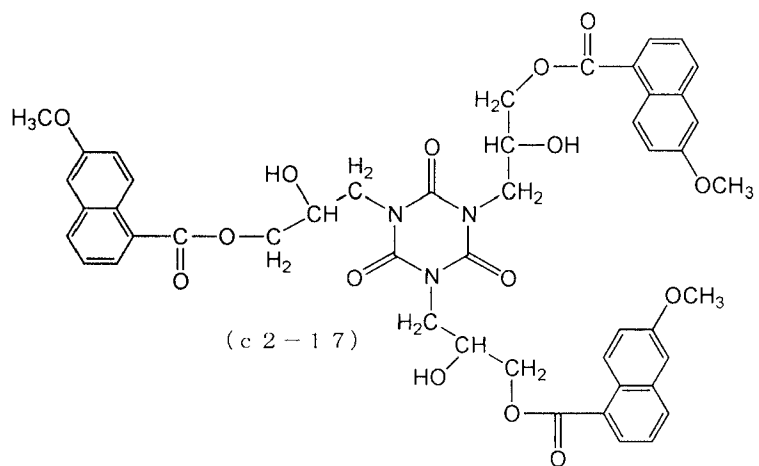
[0107] そして、また、式(c2-8)の化合物と反応させる化合物としては式(c2-15)の化合物に加えて、その他、例えば、2-チオフェンカルボン酸、5-ブロモチオフェンカルボン酸、フェニル酢酸、4-ブロモフェノキシ酢酸、ベンジルアルコール、2, 4-ジブロモベンジルアルコール、3-ブロモ桂皮酸、9-ヒドロキシメチルアントラセン、チアゾール-2-カルボン酸、2-アミノ-5-ブロモチアゾール等のカルボキシル基、水酸基を有する化合物を用いることも可能である。

式(c2-1)の化合物としては、例えば、下式(c2-16) (下記表1中の化合物番号1)、下式(c2-17) (下記表1中の化合物番号15)の化合物を挙げることが出来る。

[化23]



[化24]



[0108] 同様に、表1に示した化合物を挙げることも出来る(表中Phはフェニル基を表し、1-Napは1-ナフチル基を表し、2-Napは2-ナフチル基を表し、9-Antは9-アントリル基を表す。)

[表1]

表 1

化合物 番号	A ₁	A ₂	A ₃	X	M
1	H	H	H	OC (=O)	Ph-2, 4-(Br) ₂
2	H	H	H	OC (=O)	Ph
3	H	H	H	OC (=O)	Ph-4-NO ₂
4	H	CH ₃	H	OC (=O)	Ph
5	H	H	H	OC (=O)	Ph-3-CN
6	H	H	H	OC (=O)	Ph-3-CH ₃
7	H	H	H	OC (=O)	Ph-2-OCH ₃
8	H	H	H	OC (=O)	Ph-2, 3, 5-(I) ₃
9	H	CH ₃	H	OC (=O)	Ph-3-Br-5-I
10	H	H	H	OC (=O)	Ph-2, 3, 4, 5-(I) ₄
11	H	H	H	OC (=O)	Ph-3-SCH ₃
12	H	H	H	OC (=O)	Ph-2, 4-(Cl) ₃
13	H	H	H	OC (=O)	Ph-2-Br-4-CH ₃
14	H	H	H	OC (=O)	Ph-3-Br-5-I
15	H	H	H	OC (=O)	1-Nap-6-OCH ₃
16	H	H	H	OC (=O)	2-Nap-3-CH ₃
17	H	CH ₃	H	OC (=O)	1-Nap
18	H	H	H	OC (=O)	2-Nap-6-F
19	H	H	H	OC (=O)	9-Ant
20	H	H	H	OC (=O)	9-Ant-10-Br
21	H	H	H	S	Ph-4-F
22	H	H	H	S	Ph
23	H	H	H	S	Ph-3-CH ₃
24	H	H	H	S	Ph-2, 4-(Cl) ₃
25	H	H	H	S	Ph-2, 4-(Br) ₂
26	H	H	H	S	1-Nap
27	H	H	H	S	2-Nap-6, 7-(Br) ₂
28	H	H	H	S	9-Ant
29	H	H	H	NH	Ph
30	H	CH ₃	H	NH	Ph
31	H	H	H	NH	Ph-4-CH ₃
32	H	H	H	NH	Ph-2-Br
33	H	H	H	NH	Ph-3, 5-(Br) ₂
34	H	H	H	NH	Ph-3-CN
35	H	H	H	NH	Ph-3-COOCH ₃

[表2]

表 1 (続き)

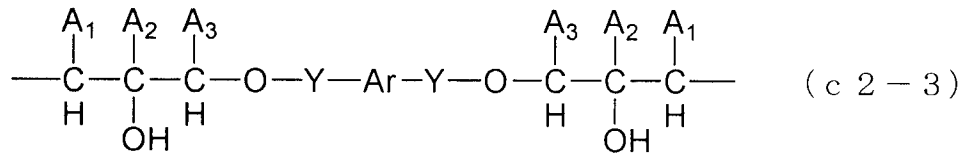
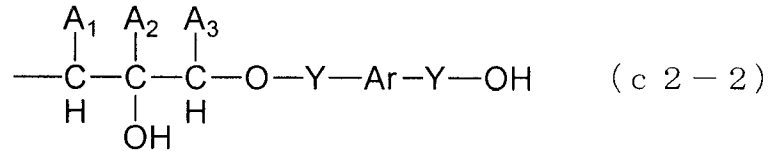
化合物 番号	A ₁	A ₂	A ₃	X	M
36	H	H	H	NH	Ph-3, 4, 5-(Cl) ₃
37	H	H	H	NH	Ph-4-SCH ₃
38	H	H	H	NH	Ph-2-F-4-Cl
39	H	H	H	NH	Ph-3-CH ₃
40	H	H	H	NH	1-Nap
41	H	H	H	O	Ph-2-Br
42	H	CH ₃	H	O	Ph
43	H	H	H	O	Ph-2, 4-Br ₂
44	H	H	H	O	Ph-4-CH ₃
45	H	H	H	O	Ph-3-I
46	H	H	H	O	Ph-2-F
47	H	H	H	O	Ph-3-OCH ₃
48	H	H	H	O	Ph-3-NO ₂
49	H	H	H	O	1-Nap-2-Cl
50	H	CH ₃	H	O	1-Nap
51	H	H	H	O	2-Nap
52	H	H	H	O	9-Ant

[0109] 式(c2-1)で表される化合物は単独で用いることができ、又、2種以上を組み合わせ用いることもできる。そのような式(c2-1)の化合物の配合量としては、全固形分100質量%当たり10質量%以上であり、例えば30質量%~99質量%であり、例えば50質量%~99質量%であり、更に、例えば60質量%~95質量%である。

[0110] 窒素原子上の置換基としてヒドロキシアルキル構造を有するトリアジントリオン化合物としては、又、窒素原子上の置換基として式(c2-2)で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物、少なくとも二つのトリアジントリオン環構造が式(c2-3)で表される連結基によってその窒素原子を通して連結した構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物またはトリアジントリオン高分子化合物、を挙げることができる。式(c2-2)、(c2-3)においてA₁、A₂及びA₃はそれぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基を表し、Yは直接結合又は-C(=O)-を表し、Arは炭素原子数1~6のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ハロゲン原子、炭素原子数1~6のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、炭素原子数1~6のアルコキ

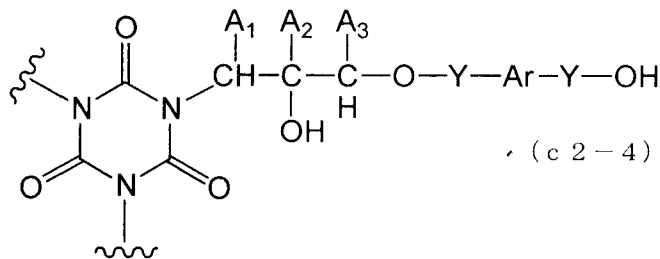
シ基、水酸基、チオール基、炭素原子数1～6のアルキルチオ基又はアミノ基で置換されていてもよいベンゼン環またはナフタレン環を表す。

[化25]



[0111] 窒素原子上の置換基として式(c2-2)で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物としては、式(c2-4)で表される構造を有する化合物を用いることができる。

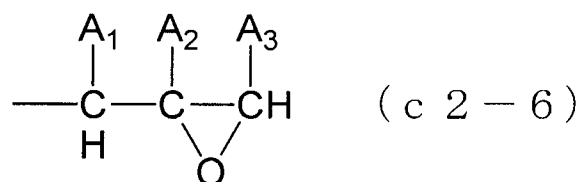
[化26]



式(c2-4)中、 A_1 、 A_2 及び A_3 はそれぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基を表し、Yは直接結合又は $-\text{C}(=\text{O})-$ を表し、Arは炭素原子数1～6のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、水酸基、チオール基、炭素原子数1～6のアルキルチオ基又はアミノ基で置換されていてもよいベンゼン環またはナフタレン環を表す。

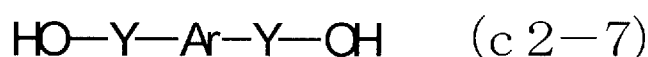
[0112] 式(c2-4)の化合物は、窒素原子上に式(c2-6)：

[化27]



(式中、 A_1 、 A_2 及び A_3 はそれぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基を表す)で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物と式(c2-7):

[化28]

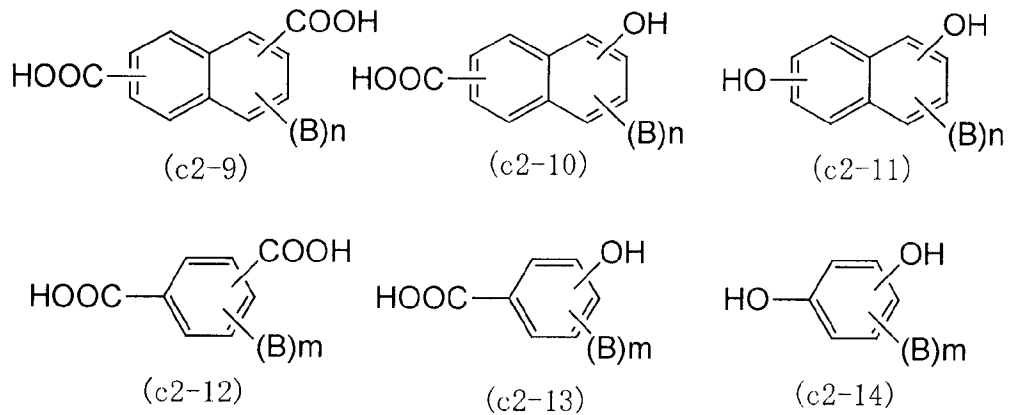


(式中、Yは直接結合又は $-\text{C}(=\text{O})-$ を表し、Arは炭素原子数1~6のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ハロゲン原子、炭素原子数1~6のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、炭素原子数1~6のアルコキシ基、水酸基、チオール基、炭素原子数1~6のアルキルチオ基又はアミノ基で置換されていてもよいベンゼン環またはナフタレン環を表す)で表されるフェニル化合物又はナフタレン化合物を反応させることによって得ることが出来る。本反応において、式(c2-7)で表される化合物は1種類のみを用いることが出来るが、又、2種類以上の化合物を組み合わせて用いることもできる。本反応は、ベンゼン、トルエン、キシレン、乳酸エチル、乳酸ブチル、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、N-メチルピロリドン等の有機溶剤に溶解させた溶液状態で行なうことが好ましい。また、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミド等の4級アンモニウム塩を本反応の触媒として用いることも可能である。本反応の反応温度、反応時間は使用する化合物、濃度等に依存するものであるが、反応時間0.1~100時間、反応温度20℃~200℃の範囲から適宜選択される。触媒を用いる場合、使用する化合物の全質量に対して0.001~50質量%の範囲で用いることができる。

[0113] 窒素原子上に式(c2-6)で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物としては、窒素原子上に式(c2-6)の置換基を有する窒素原子を一つ、二つ又は三つ有

反応に用いられる式(c2-7)の化合物としては式(c2-9)～(c2-14)：

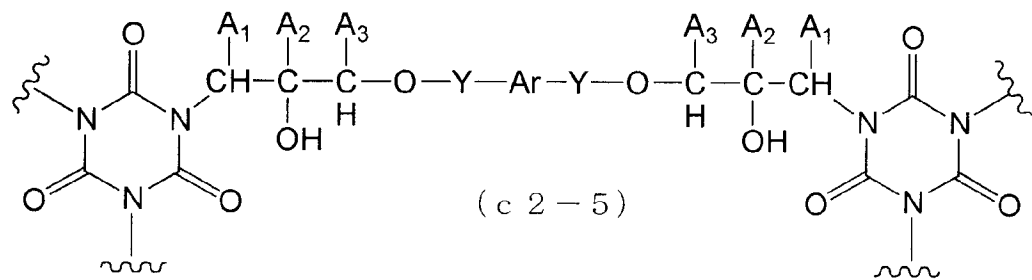
[化30]



(式中Bは水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ハロゲン原子、炭素原子数1～6のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、炭素原子数1～6のアルコキシ基、水酸基、チオール基、炭素原子数1～6のアルキルチオ基又はアミノ基を表し、nは1～6の数を表し、mは1～4の数を表し、そして、n、mが2以上の数である場合は、Bは同一であっても異なってもよい)で表される化合物を挙げることが出来る。反応において式(c2-9)～(c2-14)の化合物は、1種類のみを用いることが出来るが、又、2種類以上の化合物を組み合わせて用いることもできる。

[0115] 前記の少なくとも二つのトリアジントリオン環構造が式(c2-3)で表される連結基によってその窒素原子を通して連結した構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物またはトリアジントリオン高分子化合物としては、式(c2-5)で表される構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物、トリアジントリオン高分子化合物を用いることができる。

[化31]



[0116] 式(c2-5)中、 A_1 、 A_2 及び A_3 はそれぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基を表し、Yは直接結合又は $-C(=O)-$ を表し、Arは炭素原子数1~6のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、ハロゲン原子、炭素原子数1~6のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、カルボキシル基、シアノ基、炭素原子数1~6のアルコキシ基、水酸基、チオール基、炭素原子数1~6のアルキルチオ基又はアミノ基で置換されていてもよいベンゼン環またはナフタレン環を表す。

[0117] 式(c2-5)で表される構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物、トリアジントリオン高分子化合物の分子量としては特に限定はないが、重量平均分子量として、例えば700~200000であり、例えば1000~50000である。

[0118] 式(c2-5)で表される構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物、トリアジントリオン高分子化合物は、窒素原子上に前記式(c2-6)で表される置換基を有する窒素原子を二つ又は三つ有するトリアジントリオン化合物と前記式(c2-7)で表される芳香族化合物を反応させることによって得ることが出来る。反応において、式(c2-7)で表される化合物は1種類のみを用いることが出来るが、又、2種類以上の化合物を組み合わせて用いることもできる。

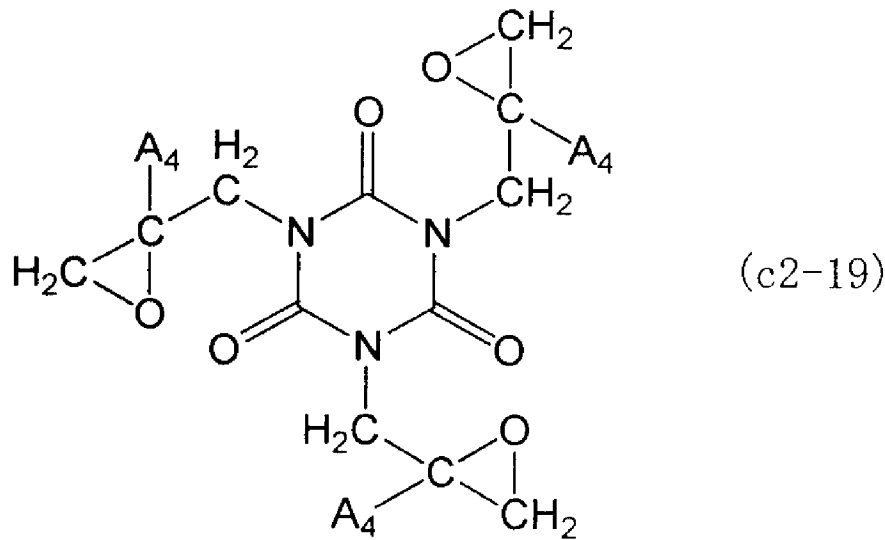
[0119] 反応には、窒素原子上に式(c2-6)で表される置換基を有する窒素原子を二つ又は三つ有するトリアジントリオン化合物を単独で用いることが出来るが、又、それらを組み合わせて用いることも出来る。式(c2-6)の置換基を三つ有する化合物、すなわち、前記式(c2-8)で表される化合物が好ましく用いられる。

[0120] 反応においては、式(c2-6)の置換基を有する窒素原子を二つ又は三つ有するトリアジントリオン化合物のすべての置換基が式(c2-7)の化合物と反応し前記式(c2-3)の連結基の形成に関与する場合と、一つ又は二つの式(c2-6)の置換基が式(c2-3)の連結基の形成に関与し、残りの式(c2-6)の置換基は未反応若しくは式

(c2-2)の置換基の形成に関与する場合、が考えられる。本反応により得られるトリアジントリオンオリゴマー化合物、トリアジントリオン高分子化合物においては、その製造の原料となるトリアジン化合物中の一つ又は二つの式(c2-6)の置換基が式(c2-3)の連結基の形成、すなわちオリゴマー構造、高分子構造の形成に関与し、残りの式(c2-6)の置換基は未反応若しくは式(c2-2)の置換基の形成に関与している場合が考えられ、又、すべて(すなわち、二つ又は三つ)の式(c2-6)の置換基が式(c2-3)の連結基の形成、すなわちオリゴマー構造、高分子構造の形成に関与している場合が考えられる。

[0121] トリアジントリオンオリゴマー化合物及びトリアジントリオン高分子化合物の製造においては式(c2-6)の置換基を三つ有する化合物である前記式(c2-8)の化合物が好ましく用いられ、特に式(c2-19)の化合物が好ましく用いられる(式中A₄は水素原子又はメチル基を表す)。

[化32]

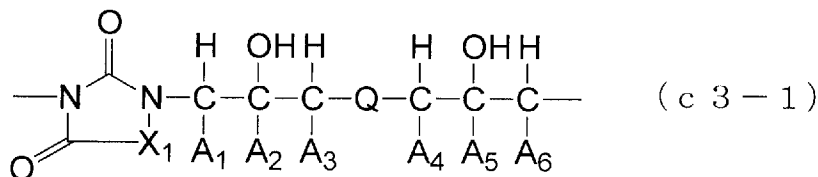


[0122] 式(c2-5)で表される構造を有するトリアジントリオンオリゴマー化合物、トリアジントリオン高分子化合物の製造に使用される式(c2-7)の化合物としては、前記式(c2-9)～(c2-14)で表されるナフタレン環を有する化合物、ベンゼン環を有する化合物を挙げることが出来る。これらの化合物は、1種類のみを用いることが出来るが、又、2種類以上の化合物を組み合わせることも出来る。

[0123] 窒素原子上に式(c2-6)で表される置換基を有するトリアジントリオン化合物と式(c2-7)で表されるフェニル化合物又はナフタレン化合物の反応によって得られたトリアジントリオン化合物、トリアジントリオンオリゴマー化合物、トリアジントリオン高分子化合物を含むものである。本発明の反射防止膜組成物には、そのようなトリアジントリオン化合物のみを含む組成物、トリアジントリオンオリゴマー化合物のみを含む組成物及びトリアジントリオン高分子化合物のみを含む組成物のいずれの組成物をも含むものであり、又、そのようなトリアジントリオン化合物とトリアジントリオンオリゴマー化合物の混合物からなる組成物、そのようなトリアジントリオン化合物とトリアジントリオン高分子化合物の混合物からなる組成物、そのようなトリアジントリオンオリゴマー化合物とトリアジントリオン高分子化合物の混合物からなる組成物、そのようなトリアジントリオン化合物、トリアジントリオンオリゴマー化合物及びトリアジントリオン高分子化合物の混合物からなる組成物、のいずれをも含むものである。

[0124] また、上記有機反射防止膜(C層)を形成するポリマーは、式(c3-1)で表される構造を有するポリマーを含む。

[化33]

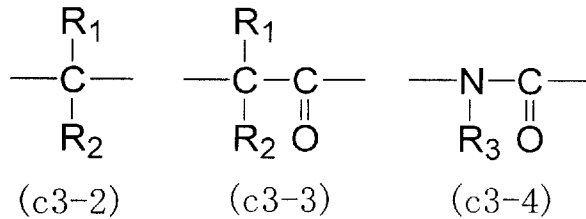


有機反射防止膜(C層)を形成するための有機反射防止膜(C層)形成組成物において、式(c3-1)で表される構造を有するポリマーは必須成分である。反射防止膜形成組成物の固形分に占める式(c3-1)で表される構造を有するポリマーの割合としては、反射防止効果の点から、50質量%以上であり、好ましくは60質量%以上である。そして、反射防止膜形成組成物における固形分の割合は、各成分が溶剤に均一に溶解している限りは特に限定はないが、例えば0.5~50質量%であり、または、1~30質量%であり、または5~25質量%である。ここで固形分とは、反射防止膜形成組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。

[0125] 式(c3-1)において、 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 、及び A_6 は、それぞれ独立して、水素原

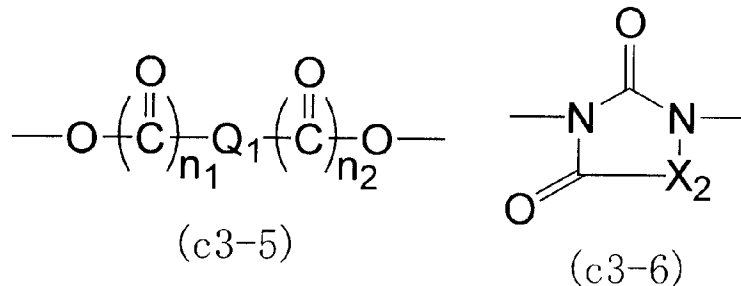
子、メチル基またはエチル基を表す。X₁は式(c3-2)、式(c3-3)または式(c3-4)を表す。

[化34]



[0126] Qは式(c3-5)または式(c3-6)を表す。

[化35]



[0127] 式(c3-2)及び式(c3-3)中、R₁及びR₂はそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数3~6のアルケニル基、ベンジル基またはフェニル基を表す。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基及びシクロヘキシル基等が挙げられる。アルケニル基の具体例としては、2-プロペニル基及び3-ブテニル基等が挙げられる。また、前記フェニル基は、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、水酸基、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。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、そのような環としては、シクロブタン環、シクロペンタン環及びシクロヘキサン環が挙げられる。

[0128] 式(c3-4)中、R₃は炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数3~6のアルケニル基、ベンジル基またはフェニル基を表し、そして、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

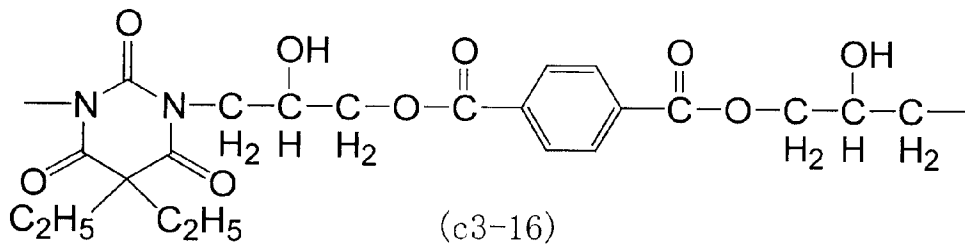
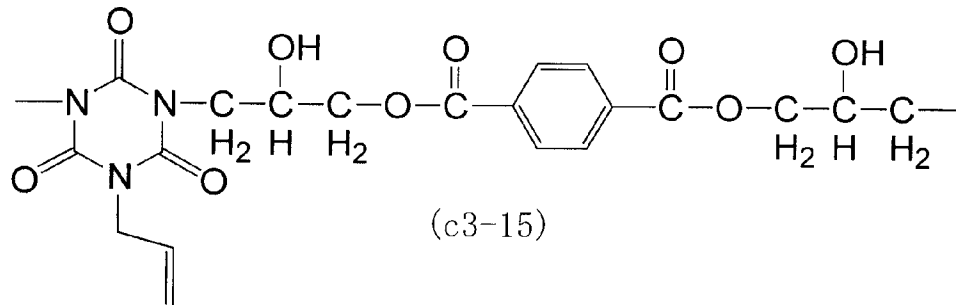
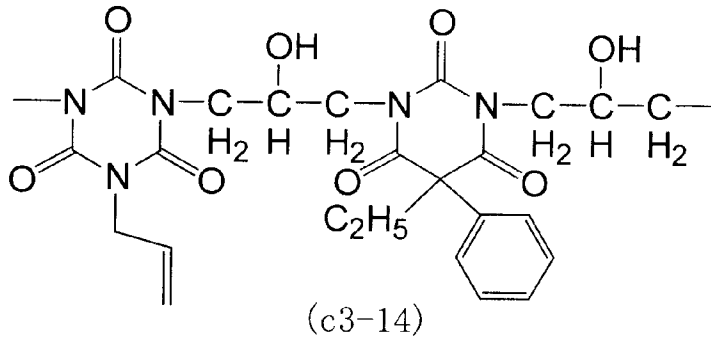
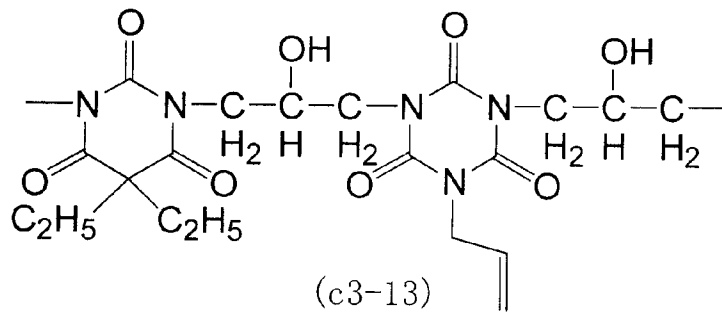
、水酸基、及び炭素原子数1～6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。アルキル基及びアルケニル基の具体例としては、前記と同様の基が挙げられる。

[0129] 式(c3-5)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、またはアントリレン基を表す。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、水酸基、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。アルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ノルマルペンチレン基、シクロヘキシレン基、及び2-メチルプロピレン基等が挙げられる。

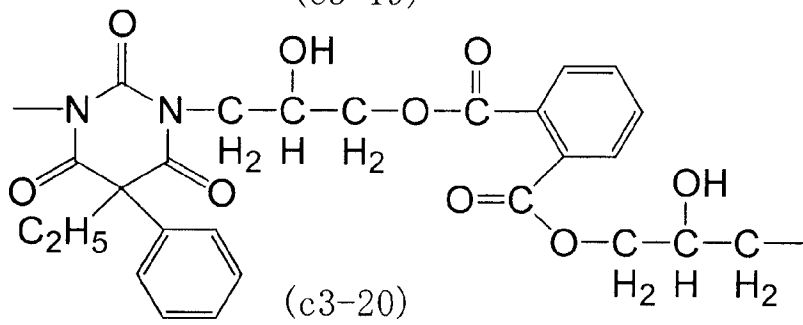
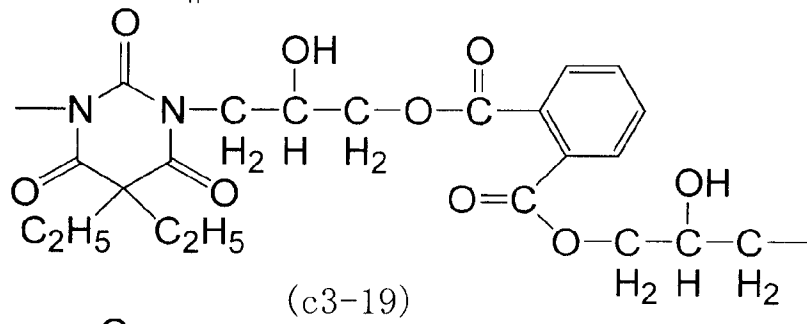
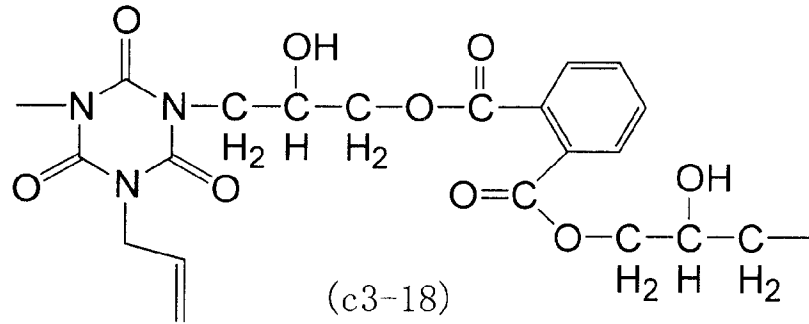
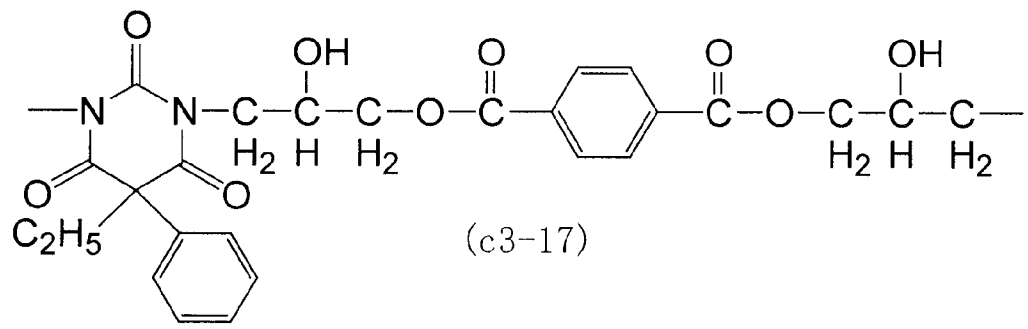
そして、 n_1 及び n_2 はそれぞれ0または1の数を表し、 X_2 は式(c3-2)または式(c3-3)を表す。

[0130] 式(c3-1)で表される構造の具体例としては、例えば、式(c3-13)～式(c3-31)の構造が挙げられる。

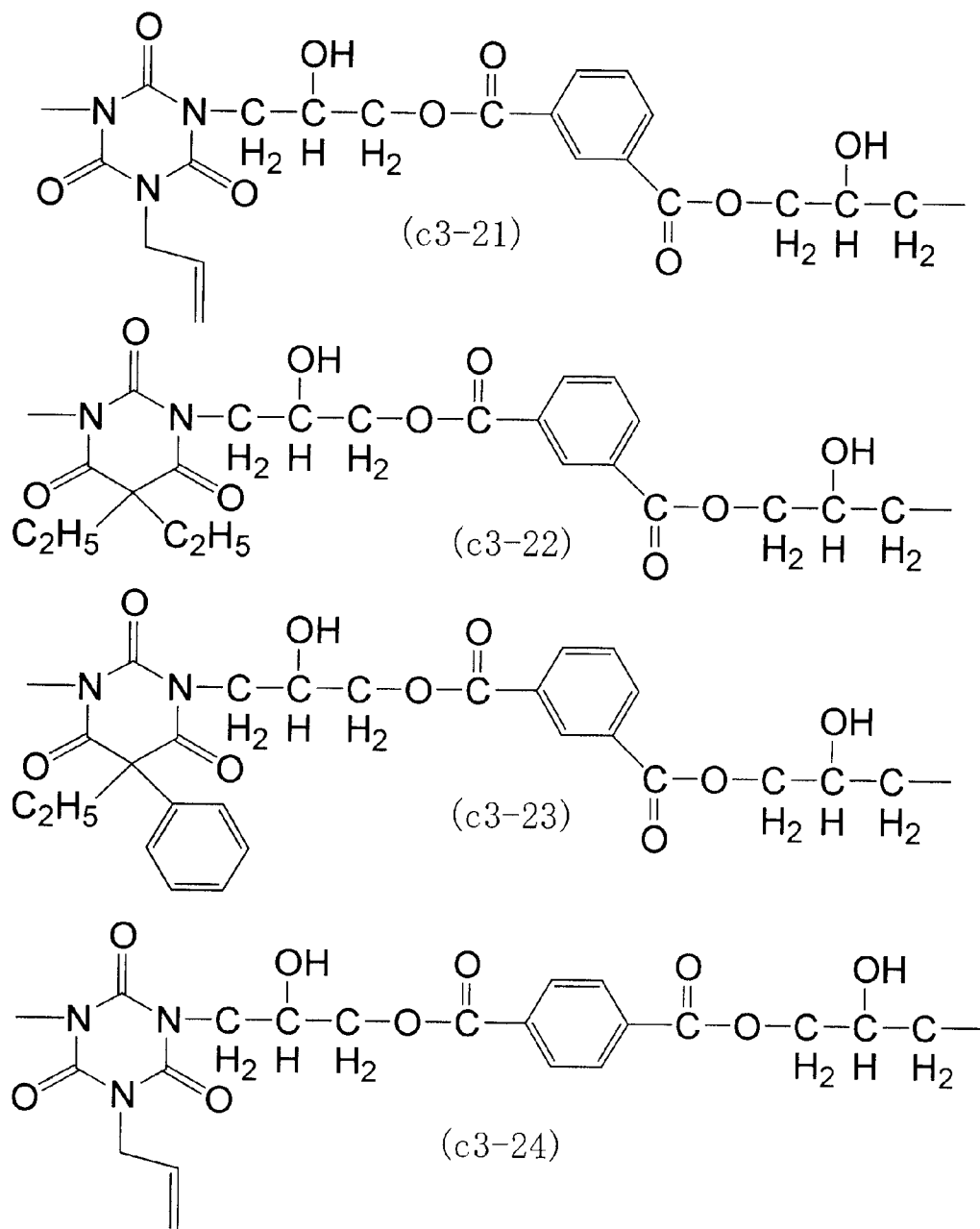
[化36]



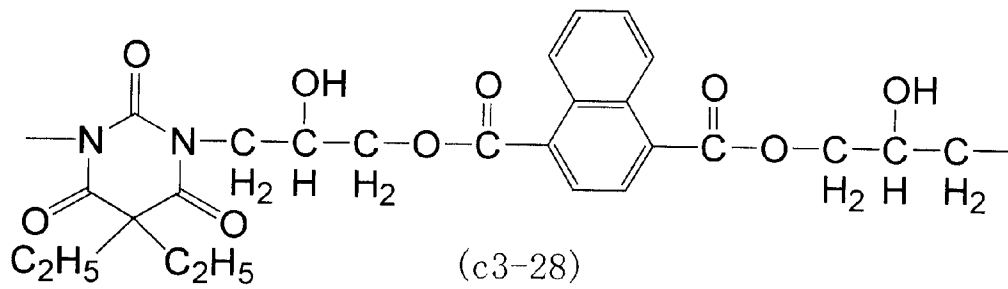
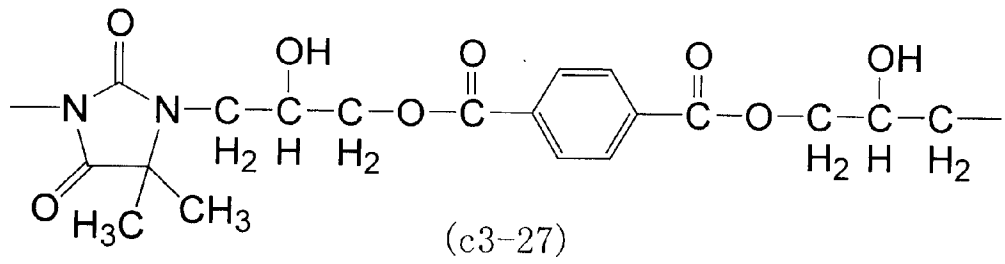
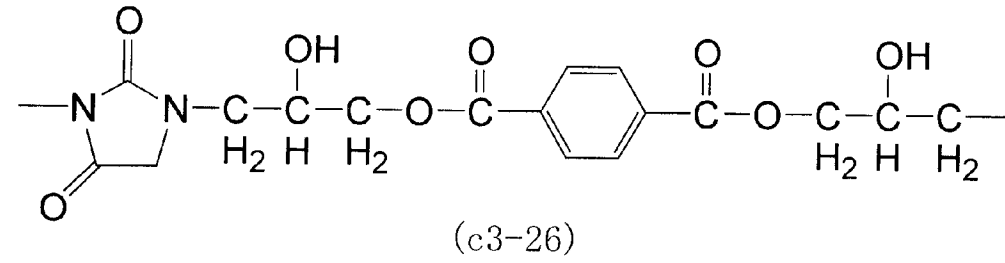
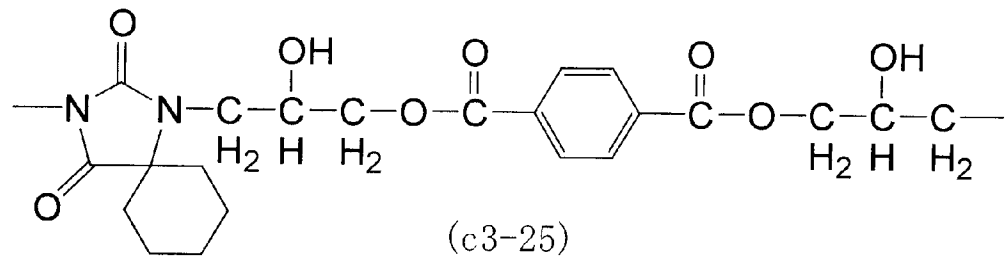
[化37]



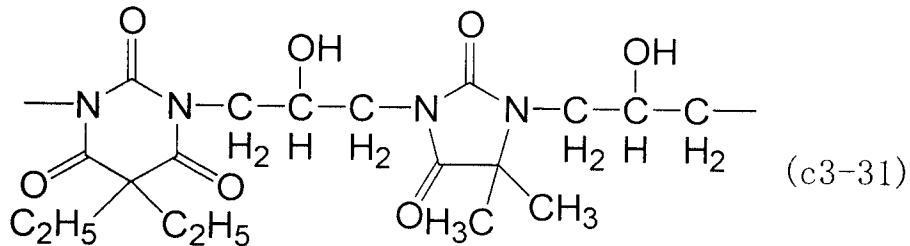
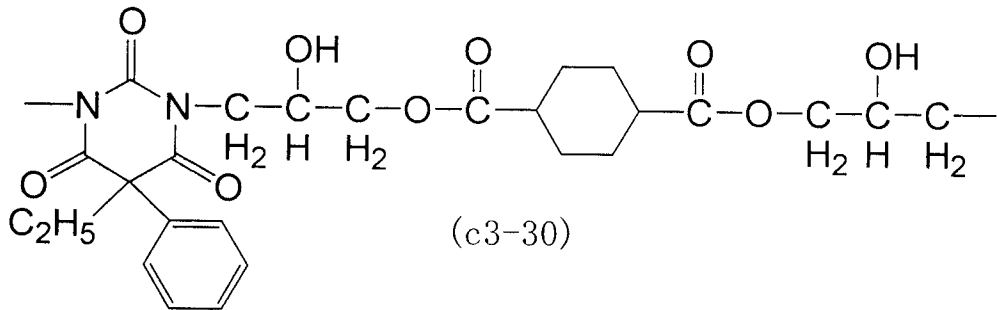
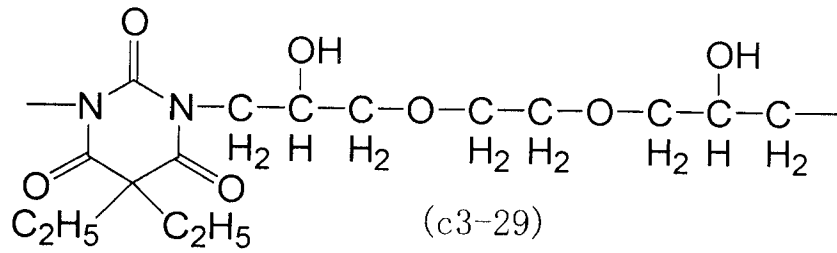
[化38]



[化39]

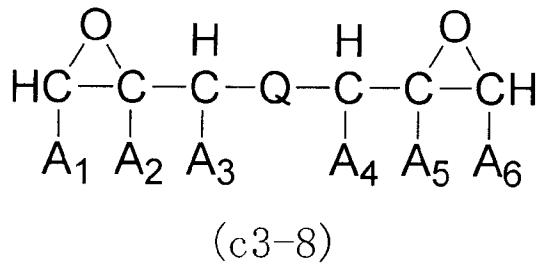
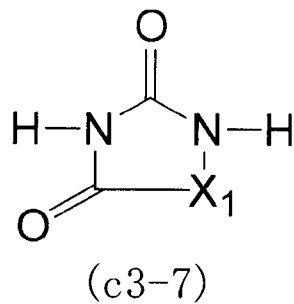


[化40]



[0131] 式(c3-1)で表される構造を有するポリマーは、例えば、式(c3-7)で表される化合物と式(c3-8)で表される化合物との反応により製造することができる。

[化41]



[0132] 式(c3-7)で表される化合物と式(c3-8)で表される化合物との反応は、ベンゼン、トルエン、キシレン、乳酸エチル、乳酸ブチル、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、及びN-メチルピロリドン等の有機溶剤に溶解させた溶液状態で行なうことが好ましい。そして、この反応においては、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、

及びテトラエチルアンモニウムブロミド等の四級アンモニウム塩を触媒として用いることも可能である。本反応の反応温度、反応時間は使用する化合物、濃度等に依存するものであるが、反応時間0.1～100時間、反応温度20℃～200℃の範囲から適宜選択される。触媒を用いる場合、使用する化合物の全質量に対して0.001～30質量%の範囲で用いることができる。

[0133] また、反応に使用される式(c3-7)及び式(c3-8)で表される化合物の割合としては、モル比で、式(c3-7)で表されるの化合物:式(c3-8)で表されるの化合物として3:1～1:3、好ましくは3:2～2:3である。

[0134] 式(c3-7)と式(c3-8)で表される化合物との反応では、式(c3-7)の化合物の二つの反応部位(N-H部分)がそれぞれ別の式(c3-8)の化合物のエポキシ環部分との間でエポキシ開環反応を起こす。その結果、式(c3-1)で表される構造を有するポリマーが生成する。そして、ポリマーは、式(c3-1)で表される構造の繰り返しよりなると考えられる。

[0135] 式(c3-1)で表される構造を有するポリマーの製造に使用される式(c3-7)で表される化合物の具体例としては、例えば、ヒダントイン、5,5-ジフェニルヒダントイン、5,5-ジメチルヒダントイン、5-エチルヒダントイン、5-ベンジルヒダントイン、5-エチル-5-フェニルヒダントイン、5-メチルヒダントイン、5,5-テトラメチレンヒダントイン、5,5-ペンタメチレンヒダントイン、5-(4-ヒドロキシベンジル)-ヒダントイン、5-フェニルヒダントイン、5-ヒドロキシメチルヒダントイン、及び5-(2-シアノエチル)ヒダントイン等のヒダントイン化合物が挙げられる。

[0136] また、式(c3-7)で表される化合物の具体例としては、例えば、5,5-ジエチルバルビツール酸、5,5-ジアリルマロニルウレア、5-エチル-5-イソアミルバルビツール酸、5-アリル-5-イソブチルバルビツール酸、5-アリル-5-イソプロピルバルビツール酸、5-β-ブロモアリル-5-sec-ブチルバルビツール酸、5-エチル-5-(1-メチル-1-ブテニル)バルビツール酸、5-イソプロピル-5-β-ブロモアリルバルビツール酸、5-(1-シクロヘキシル)-5-エチルマロニルウレア、5-エチル-5-(1-メチルブチル)マロニルウレア、5,5-ジブロモバルビツール酸、5-フェニル-5-エチルバルビツール酸、及び5-エチル-5-ノルマルブチル

バルビツール酸等のバルビツール酸化合物が挙げられる。

[0137] また、式(c3-7)で表される化合物の具体例としては、例えば、モノアリルイソシアヌル酸、モノメチルイソシアヌル酸、モノプロピルイソシアヌル酸、モノイソプロピルイソシアヌル酸、モノフェニルイソシアヌル酸、モノベンジルイソシアヌル酸、モノクロロイソシアヌル酸、及びモノエチルイソシアヌル酸等のイソシアヌル酸化合物が挙げられる。

[0138] 式(c3-1)で表される構造を有するポリマーの製造に使用される式(c3-8)で表される化合物の具体例としては、例えば、テレフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、2,5-ジメチルテレフタル酸ジグリシジルエステル、2,5-ジエチルテレフタル酸ジグリシジルエステル、2,3,5,6-テトラクロロテレフタル酸ジグリシジルエステル、2,3,5,6-テトラブromoテレフタル酸ジグリシジルエステル、2-ニトロテレフタル酸ジグリシジルエステル、2,3,5,6-テトラフルオロテレフタル酸ジグリシジルエステル、2,5-ジヒドロキシテレフタル酸ジグリシジルエステル、2,6-ジメチルテレフタル酸ジグリシジルエステル、2,5-ジクロロテレフタル酸ジグリシジルエステル、2,3-ジクロロイソフタル酸ジグリシジルエステル、3-ニトロイソフタル酸ジグリシジルエステル、2-ブromoイソフタル酸ジグリシジルエステル、2-ヒドロキシイソフタル酸ジグリシジルエステル、3-ヒドロキシイソフタル酸ジグリシジルエステル、2-メトキシイソフタル酸ジグリシジルエステル、5-フェニルイソフタル酸ジグリシジルエステル、3-ニトロフタル酸ジグリシジルエステル、3,4,5,6-テトラクロロフタル酸ジグリシジルエステル、4,5-ジクロロフタル酸ジグリシジルエステル、4-ヒドロキシフタル酸ジグリシジルエステル、4-ニトロフタル酸ジグリシジルエステル、4-メチルフタル酸ジグリシジルエステル、3,4,5,6-テトラフルオロフタル酸ジグリシジルエステル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル、1,2-ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル、1,4-ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル、1,8-ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル、アントラセン-9,10-ジカルボン酸ジグリシジルエステル、及びエチレングリコールジグリシジールエーテル等のジグリシジル化合物が挙げられる。

[0139] また、式(c3-8)で表される化合物の具体例としては、例えば、1,3-ジグリシジル

ヒダントイン、1, 3-ジグリシジル-5, 5-ジフェニルヒダントイン、1, 3-ジグリシジル-5, 5-ジメチルヒダントイン、1, 3-ジグリシジル-5-メチルヒダントイン、1, 3-ジグリシジル-5-エチル-5-フェニルヒダントイン、1, 3-ジグリシジル-5-ベンジルヒダントイン、1, 3-ジグリシジル-5-ヒダントイン酢酸、1, 3-ジグリシジル-5-エチル-5-メチルヒダントイン、1, 3-ジグリシジル-5-メチルヒダントイン、1, 3-ジグリシジル-5, 5-テトラメチレンヒダントイン、1, 3-ジグリシジル-5, 5-ペンタメチレンヒダントイン、1, 3-ジグリシジル-5-(4-ヒドロキシベンジル)ヒダントイン、1, 3-ジグリシジル-5-フェニルヒダントイン、1, 3-ジグリシジル-5-ヒドロキシメチル-ヒダントイン、及び1, 3-ジグリシジル-5-(2-シアノエチル)ヒダントイン等のジグリシジルヒダントイン化合物が挙げられる。

[0140] また、式(c3-8)で表される化合物の具体例としては、例えば、1, 3-ジグリシジル-5, 5-ジエチルバルビツール酸、1, 3-ジグリシジル-5-フェニル-5-エチルバルビツール酸、1, 3-ジグリシジル-5-エチル-5-イソアミルバルビツール酸、1, 3-ジグリシジル-5-アリル-5-イソブチルバルビツール酸、1, 3-ジグリシジル-5-アリル-5-イソプロピルバルビツール酸、1, 3-ジグリシジル-5-β-ブプロモアリル-5-sec-ブチルバルビツール酸、1, 3-ジグリシジル-5-エチル-5-(1-メチル-1-ブテニル)バルビツール酸、1, 3-ジグリシジル-5-イソプロピル-5-β-ブプロモアリルバルビツール酸、1, 3-ジグリシジル-5-(1-シクロヘキシル)-5-エチルマロニルウレア、1, 3-ジグリシジル-5-エチル-5-(1-メチルブチル)マロニルウレア、1, 3-ジグリシジル-5, 5-ジアリルマロニルウレアジグリシジル、及び1, 3-ジグリシジル-5-エチル-5-ノルマルブチルバルビツール酸等のジグリシジルバルビツール酸化合物が挙げられる。

[0141] 式(c3-1)で表される構造を有するポリマーの製造において、式(c3-7)及び式(c3-8)で表される化合物は、それぞれ、一種類のみを用いることが出来るが、又、二種類以上の化合物を組み合わせることもできる。

[0142] そして、例えば、式(c3-7)の化合物としてモノアリルイソシアヌル酸が、式(c3-8)の化合物としてテレフタル酸ジグリシジルエステルが使用された場合、得られるポリマーは、式(c3-15)の構造からなるポリマーであると考えられる。また、例えば、式(c

フェニルジグリシジルイソシアヌル酸、モノブロモジグリシジルイソシアヌル酸及びモノメチルジグリシジルイソシアヌル酸等のジグリシジルイソシアヌル酸化合物を挙げることができる。

[0147] 式(c3-1)で表される構造を有するポリマーの製造に使用される式(c3-10)で表される化合物の具体例としては、前記式(c3-7)の具体例におけるヒダントイン化合物及びバルビツール酸化合物が挙げられる。また、さらに、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,5-ジメチルテレフタル酸、2,5-ジエチルテレフタル酸、2,3,5,6-テトラクロロテレフタル酸、2,3,5,6-テトラブロモテレフタル酸、2-ニトロテレフタル酸、2,3,5,6-テトラフルオロテレフタル酸、2,5-ジヒドロキシテレフタル酸、2,6-ジメチルテレフタル酸、2,5-ジクロロテレフタル酸、2,3-ジクロロイソフタル酸、3-ニトロイソフタル酸、2-ブロモイソフタル酸、2-ヒドロキシイソフタル酸、3-ヒドロキシイソフタル酸、2-メトキシイソフタル酸、5-フェニルイソフタル酸、3-ニトロフタル酸、3,4,5,6-テトラクロロフタル酸、4,5-ジクロロフタル酸、4-ヒドロキシフタル酸、4-ニトロフタル酸、4-メチルフタル酸、3,4,5,6-テトラフルオロフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,2-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、アントラセン-9,10-ジカルボン酸、エチレングリコール、1,3-プロパンジカルボン酸、及び4-ヒドロキシ安息香酸等の化合物を挙げることができる。

[0148] 式(c3-1)で表される構造を有するポリマーの製造において、式(c3-9)及び式(c3-10)で表される化合物は、それぞれ、一種類のみを用いることができるが、又、二種類以上の化合物を組み合わせて用いることもできる。そして、例えば、式(c3-9)の化合物としてモノアリルジグリシジルイソシアヌル酸が、式(c3-10)の化合物として5,5-ジエチルバルビツール酸が使用された場合、得られるポリマーは、式(c3-13)の構造からなるポリマーであると考えられる。

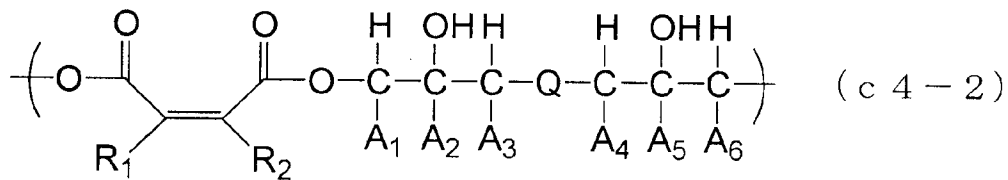
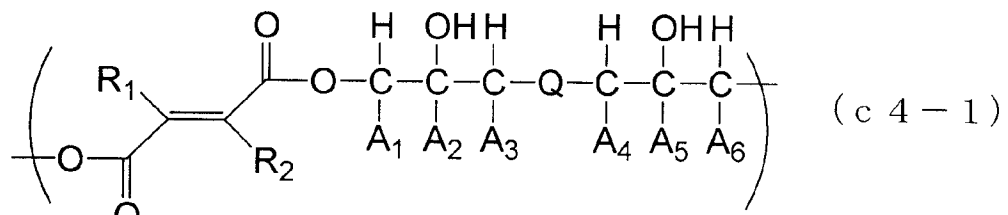
[0149] 例えば、式(c3-9)の化合物としてモノアリルジグリシジルイソシアヌル酸が、式(c3-10)の化合物としてテレフタル酸と5,5-ジエチルバルビツール酸の二種が使用された場合、得られるポリマーは、式(c3-13)の構造と式(c3-24)の構造からなるポリマーであると考えられる。

[0150] 本発明の反射防止膜形成組成物において、式(c3-1)で表される構造を有するポリマーとしては、一種のポリマーを使用してもよく、また二種以上のポリマーを組み合わせ使用することができる。

本発明の反射防止膜形成組成物に含まれる式(c3-1)で表される構造を有するポリマーの分子量としては、重量平均分子量として、例えば、1000~200000であり、また例えば3000~100000であり、または、5000~20000である。

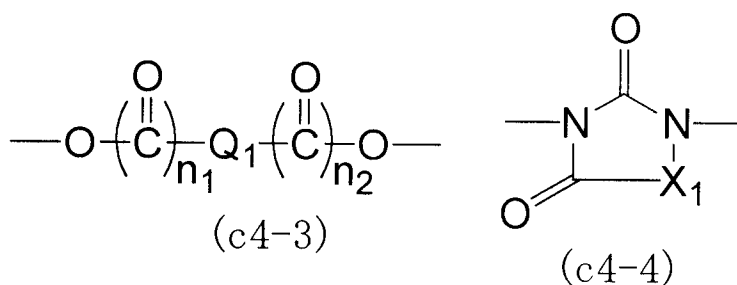
[0151] また、上記有機反射防止膜(C層)を形成するポリマーは、式(c4-1)又は式(c4-2)で表される繰り返しの単位構造を有するポリマーを含む。

[化43]



[0152] 有機反射防止膜(C層)を形成するための有機反射防止膜(C層)形成組成物は、反射防止膜形成組成物の固形分に占める式(c4-1)又は式(c4-2)で表される繰り返しの単位構造を有するポリマーの割合としては、反射防止効果の点から、50質量%以上であり、好ましくは60質量%以上であり、例えば50~100質量%であり、または60~99質量%であり、または70~95質量%である。そして、本発明の反射防止膜形成組成物における固形分の割合は、各成分が溶剤に均一に溶解している限りは特に限定はないが、例えば1~50質量%であり、または、5~30質量%であり、または10~25質量%である。ここで固形分とは、リソグラフィー用反射防止膜形成組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。

[化44]

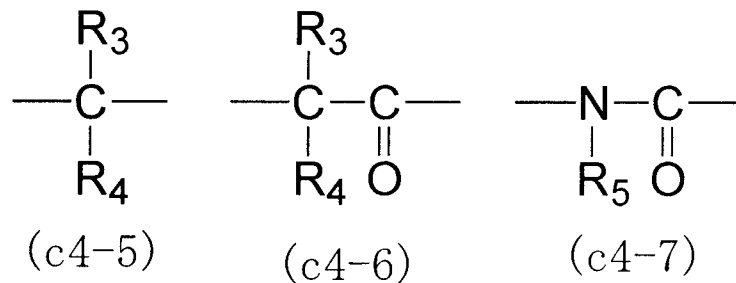


- [0153] 式(c4-1)及び式(c4-2)において、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基又はハロゲン原子を表し、 A_1 、 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 、及び A_6 は、それぞれ独立して、水素原子、メチル基またはエチル基を表し、 Q は式(c4-3)又は式(c4-4)を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である。
- [0154] 式(c4-3)中、 Q_1 は炭素原子数1~15のアルキレン基、フェニレン基、ナフチレン基、またはアントリレン基を表す。そして、前記フェニレン基、ナフチレン基、及びアントリレン基は、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、水酸基、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。
- [0155] アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基及びシクロヘキシル基等が挙げられる。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、ノルマルペンチルオキシ基、イソプロポキシ基及びシクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。アルキルチオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、ノルマルペンチルチオ基、イソプロピルチオ基及びシクロヘキシルチオ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子である。
- [0156] アルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、ノルマルプロピレン基、ノルマルペンチレン基及びノルマルオクチレン基等の直鎖アルキレン基、2-メチルプロピレン基及び1,4-ジメチルブチレン基等の分岐アルキレン基、及びシクロペンチレン基、シクロブチレン基、シクロヘキシレン基及び2-メチルシクロヘキシレン基等の環状アルキレン基が挙げられる。また、 Q_1 がフェニレン基、ナフチレン基、またはア

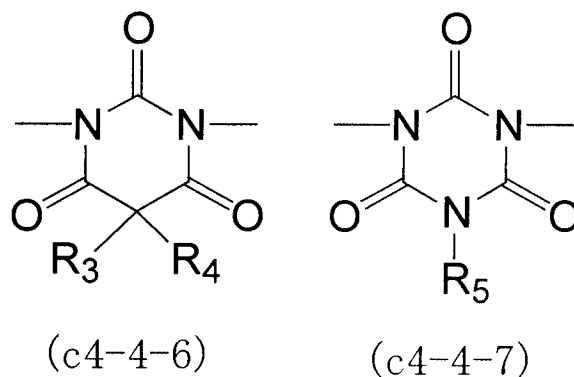
ントリレン基である場合、それらの結合の位置は特に制限はない。すなわち、例えば、フェニレン基が1位と2位で結合している場合、1位と3位で結合している場合または1位と4位で結合している場合、ナフチレン基が1位と2位で結合している場合、1位と4位で結合している場合、1位と5位で結合している場合または2位と3位で結合している場合、アントリレン基が1位と2位で結合している場合、1位と4位で結合している場合または9位と10位で結合している場合、等がありえるが、いずれであってもよい。そして、 n_1 及び n_2 はそれぞれ0または1の数を表す。

[0157] 式(c4-4)中、 X_1 は式(c4-5)、式(c4-6)又は式(c4-7)を表す。そして、式(c4-4)において X_1 が式(c4-6)の場合、その構造は式(c4-4-6)となり、 X_1 が式(c4-7)の場合、その構造は式(c4-4-7)となる。

[化45]



[化46]



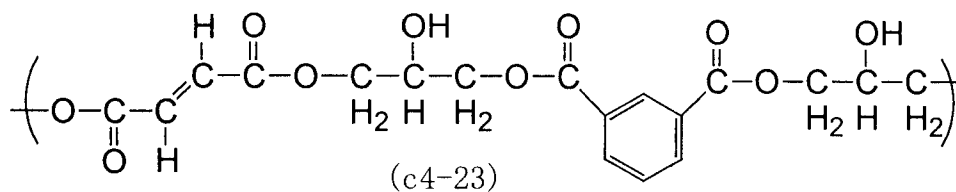
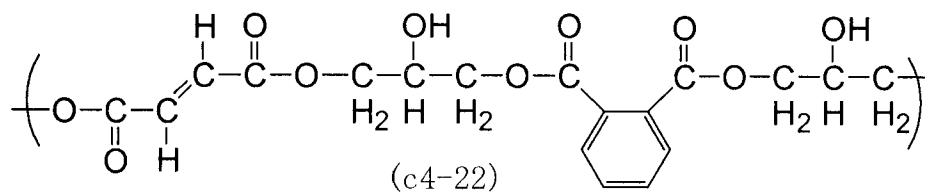
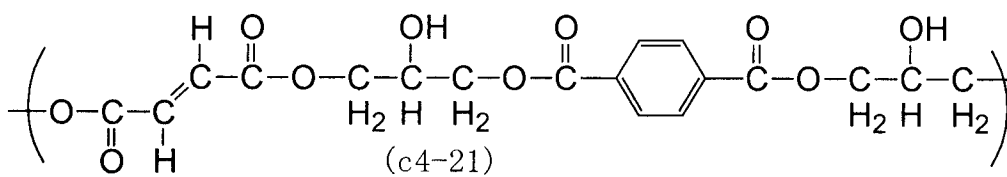
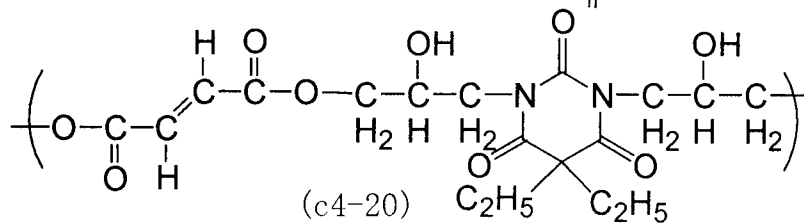
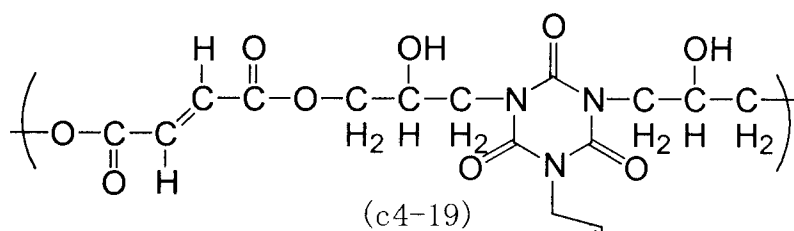
[0158] 式(c4-5)及び式(c4-6)中、 R_3 及び R_4 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数3~6のアルケニル基、ベンジル基またはフェニル基を表す。アルキル基の具体例としては、前記と同様の基が挙げられる。アルケ

ニル基の具体例としては、2-プロペニル基及び3-ブテニル基等が挙げられる。また、前記フェニル基は、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、水酸基、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。アルキル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基の具体例としては、前記と同様の基が挙げられる。また、 R_3 と R_4 は互いに結合して、 R_3 と R_4 が結合している炭素原子を含めて炭素原子数3~6の環を形成していてもよい。そのような環としては、シクロブタン環、シクロペンタン環及びシクロヘキサン環が挙げられる。

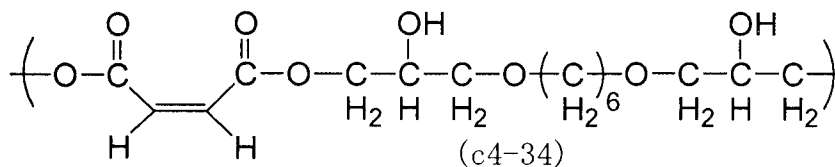
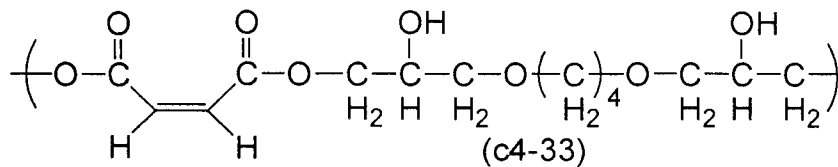
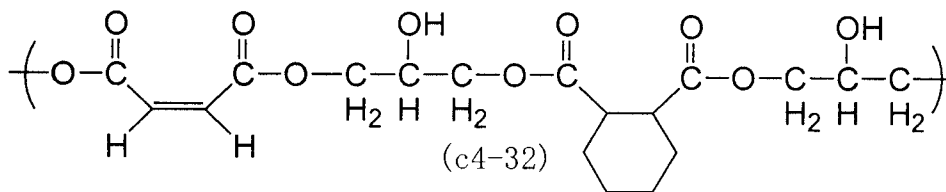
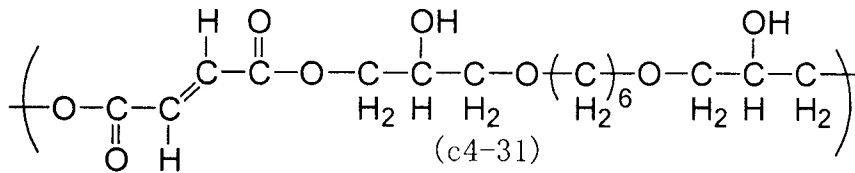
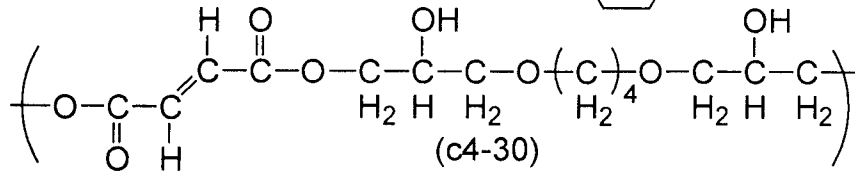
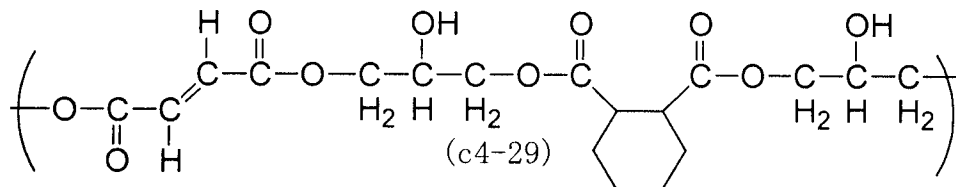
[0159] 式(c4-7)中、 R_5 は炭素原子数1~6のアルキル基、炭素原子数3~6のアルケニル基、ベンジル基またはフェニル基を表し、そして、フェニル基は、炭素原子数1~6のアルキル基、ハロゲン原子、炭素原子数1~6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、水酸基、及び炭素原子数1~6のアルキルチオ基からなる群から選ばれる基で置換されていてもよい。アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基及びアルキルチオ基の具体例としては、前記と同様の基が挙げられる。

[0160] 式(c4-1)又は式(c4-2)で表される繰り返しの単位構造の具体例としては、例えば、式(c4-19)~式(c4-34)の構造が挙げられる。

[化47]



[化48]



[0161] 式(c4-1)又は式(c4-2)で表される繰り返しの単位構造を有するポリマーは、例えば、式(c4-8)又は式(c4-9)で表される化合物と式(c4-10)で表される化合物との重付加反応により製造することができる。

[0162] 式(c4-1)で表される繰り返しの単位構造を有するポリマーは、例えば、式(c4-8)で表される化合物(ジカルボン酸化合物)と式(c4-10)で表される化合物(ジエポキシ化合物)との重付加反応により製造することができる(下記反応式(R-1))。式(c4-2)で表される繰り返しの単位構造を有するポリマーは、式(c4-9)で表される化合物(ジカルボン酸化合物)と式(c4-10)で表される化合物(ジエポキシ化合物)との重付加反応により製造することができる(下記反応式(R-2))。

[化50]

て、この反応においては、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、及びテトラエチルアンモニウムブロミド等の四級アンモニウム塩を触媒として用いることも可能である。本反応の反応温度、反応時間は使用する化合物、濃度等に依存するものであるが、反応時間0.1~100時間、反応温度20°C~200°Cの範囲から適宜選択される。触媒を用いる場合、使用する化合物の全質量に対して0.001~30質量%の範囲で用いることができる。

[0165] また、反応に使用される式(c4-8)又は式(c4-9)で表される化合物と式(c4-10)で表される化合物の割合としては、モル比で、式(c4-8)又は式(c4-9)で表される化合物:式(c4-10)で表される化合物として3:1~1:3、好ましくは3:2~2:3であり、または5:4~4:5であり、または1:1である。

[0166] また、式(c4-8)と式(c4-9)の化合物の混合物と式(c4-10)の化合物との反応によって得られるポリマーを使用することもできる。その場合、そのポリマーは式(c4-1)で表される繰り返しの単位構造と式(c4-2)で表される繰り返しの単位構造を有するポリマーである。反応に式(c4-8)と式(c4-9)の化合物の混合物が使用される場合、その使用割合は、モル比で、式(c4-8)と式(c4-9)の化合物の混合物:式(c4-10)の化合物として3:1~1:3、好ましくは3:2~2:3であり、または5:4~4:5であり、または1:1である。

[0167] 式(c4-8)又は式(c4-9)で表される化合物と式(c4-10)で表される化合物との反応は、例えば、次のようにして行うことができる。適当な有機溶剤に式(c4-8)又は式(c4-9)で表される化合物と式(c4-10)で表される化合物とをモル比が5:4~4:5、または1:1で、両化合物の合計の濃度が10~40質量%または15~35質量%となるように溶解させる。次いで、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド等の四級アンモニウム塩を、式(c4-8)又は式(c4-9)で表される化合物と式(c4-10)で表される化合物の合計質量に対して0.1~5質量%または0.5~3質量%の割合で添加する。その後、反応温度80°C~150°C、反応時間5~30時間で反応させることができる。

[0168] 式(c4-8)で表される化合物としては、例えば、フマル酸、ジヒドロキシフマル酸及びクロロフマル酸等が挙げられる。

式(c4-9)で表される化合物としては、マレイン酸、メチルマレイン酸、ブロモマレイン酸、ジブロモマレイン酸、イソプロピルマレイン酸及びフェニルマレイン酸等が挙げられる。

[0169] 式(c4-10)で表される化合物としては、例えば、テレフタル酸ジグリシジルエステル、2,5-ジメチルテレフタル酸ジグリシジルエステル、2,5-ジエチルテレフタル酸ジグリシジルエステル、2,3,5,6-テトラクロロテレフタル酸ジグリシジルエステル、2,3,5,6-テトラブロモテレフタル酸ジグリシジルエステル、2-ニトロテレフタル酸ジグリシジルエステル、2,3,5,6-テトラフルオロテレフタル酸ジグリシジルエステル、2,5-ジヒドロキシテレフタル酸ジグリシジルエステル、2,6-ジメチルテレフタル酸ジグリシジルエステル、及び2,5-ジクロロテレフタル酸ジグリシジルエステル等のテレフタル酸ジグリシジルエステル化合物が挙げられる。また、イソフタル酸ジグリシジルエステル、2,3-ジクロロイソフタル酸ジグリシジルエステル、3-ニトロイソフタル酸ジグリシジルエステル、2-ブロモイソフタル酸ジグリシジルエステル、2-ヒドロキシイソフタル酸ジグリシジルエステル、3-ヒドロキシイソフタル酸ジグリシジルエステル、2-メトキシイソフタル酸ジグリシジルエステル、及び5-フェニルイソフタル酸ジグリシジルエステル等のイソフタル酸ジグリシジルエステル化合物が挙げられる。また、フタル酸ジグリシジルエステル、3-ニトロフタル酸ジグリシジルエステル、3,4,5,6-テトラクロロフタル酸ジグリシジルエステル、4,5-ジクロロフタル酸ジグリシジルエステル、4-ヒドロキシフタル酸ジグリシジルエステル、4-ニトロフタル酸ジグリシジルエステル、4-メチルフタル酸ジグリシジルエステル及び3,4,5,6-テトラフルオロフタル酸ジグリシジルエステル等のフタル酸ジグリシジルエステル化合物が挙げられる。

[0170] また、式(c4-10)で表される化合物としては、例えば、1,3-ジグリシジルヒダントイン、1,3-ジグリシジル-5,5-ジフェニルヒダントイン、1,3-ジグリシジル-5,5-ジメチルヒダントイン、1,3-ジグリシジル-5-メチルヒダントイン、1,3-ジグリシジル-5-エチル-5-フェニルヒダントイン、1,3-ジグリシジル-5-ベンジルヒダントイン、1,3-ジグリシジル-5-ヒダントイン酢酸、1,3-ジグリシジル-5-エチル-5-メチルヒダントイン、1,3-ジグリシジル-5-メチルヒダントイン、1,3-ジ

グリシジル-5, 5-テトラメチレンヒダントイン、1, 3-ジグリシジル-5, 5-ペンタメチレンヒダントイン、1, 3-ジグリシジル-5-(4-ヒドロキシベンジル)ヒダントイン、1, 3-ジグリシジル-5-フェニルヒダントイン、1, 3-ジグリシジル-5-ヒドロキシメチル-ヒダントイン、及び1, 3-ジグリシジル-5-(2-シアノエチル)ヒダントイン等のジグリシジルヒダントイン化合物が挙げられる。

[0171] また、式(c4-10)で表される化合物としては、例えば、1, 3-ジグリシジル-5, 5-ジエチルバルビツール酸、1, 3-ジグリシジル-5-フェニル-5-エチルバルビツール酸、1, 3-ジグリシジル-5-エチル-5-イソアミルバルビツール酸、1, 3-ジグリシジル-5-アリル-5-イソブチルバルビツール酸、1, 3-ジグリシジル-5-アリル-5-イソプロピルバルビツール酸、1, 3-ジグリシジル-5-β-ブromoアリル-5-sec-ブチルバルビツール酸、1, 3-ジグリシジル-5-エチル-5-(1-メチル-1-ブテニル)バルビツール酸、1, 3-ジグリシジル-5-イソプロピル-5-β-ブromoアリルバルビツール酸、1, 3-ジグリシジル-5-(1-シクロヘキシル)-5-エチルマロニルウレア、1, 3-ジグリシジル-5-エチル-5-(1-メチルブチル)マロニルウレア、1, 3-ジグリシジル-5, 5-ジアリルマロニルウレアジグリシジル、及び1, 3-ジグリシジル-5-エチル-5-ノルマルブチルバルビツール酸等のジグリシジルバルビツール酸化合物が挙げられる。

[0172] また、式(c4-10)で表される化合物としては、例えば、アリルジグリシジルイソシアヌル酸、エチルジグリシジルイソシアヌル酸、プロピルジグリシジルイソシアヌル酸、イソプロピルジグリシジルイソシアヌル酸、フェニルジグリシジルイソシアヌル酸、2-クロロフェニルジグリシジルイソシアヌル酸、ベンジルジグリシジルイソシアヌル酸及びメチルジグリシジルイソシアヌル酸等のジグリシジルイソシアヌル酸化合物を挙げることができる。

[0173] 式(c4-10)で表される化合物としては、例えば、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル、1, 2-ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル、及び1, 4-ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル、1, 8-ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル等のナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル化合物が挙げられる。

式(c4-10)で表される化合物としては、例えば、アントラセン-9, 10-ジカルボン酸ジグリシジルエステル等のアントラセンジカルボン酸ジグリシジルエステル化合物が挙げられる。

[0174] また、式(c4-10)で表される化合物としては、例えば、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸ジグリシジルエステル、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸ジグリシジルエステル、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸ジグリシジルエステル、1, 5-ペンタンジカルボン酸ジグリシジルエステル、1, 4-ペンタンジカルボン酸ジグリシジルエステル、1, 3-ペンタンジカルボン酸ジグリシジルエステル、1, 3-プロパンジカルボン酸ジグリシジルエステル、1, 4-ブタンジカルボン酸ジグリシジルエステル、1, 3-ブタンジカルボン酸ジグリシジルエステル、1, 6-ヘキサジカルボン酸ジグリシジルエステル、1, 5-ヘキサジカルボン酸ジグリシジルエステル、1, 4-ヘキサジカルボン酸ジグリシジルエステル、1, 3-ヘキサジカルボン酸ジグリシジルエステル、及び1, 2-ヘキサジカルボン酸ジグリシジルエステル等の脂肪族ジカルボン酸ジグリシジルエステル化合物が挙げられる。

[0175] 式(c4-10)で表される化合物としては、また、例えば、1, 5-ナフタレンジオールジグリシジルエーテル、2, 6-ナフタレンジオールジグリシジルエーテル、1, 2-ナフタレンジオールジグリシジルエーテル、1, 4-ナフタレンジオールジグリシジルエーテル、1, 8-ナフタレンジオールジグリシジルエーテル、アントラセン-9, 10-ジオールジグリシジルエーテル、ジグリシジルレゾルシノール、ジグリシジルカテコール、1, 4-ベンゼンジオールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、1, 3-プロパンジオールジグリシジルエーテル、1, 5-ペンタンジオールジグリシジルエーテル及びエチレングリコールジグリシジルエーテル等のジグリシジルエーテル化合物が挙げられる。

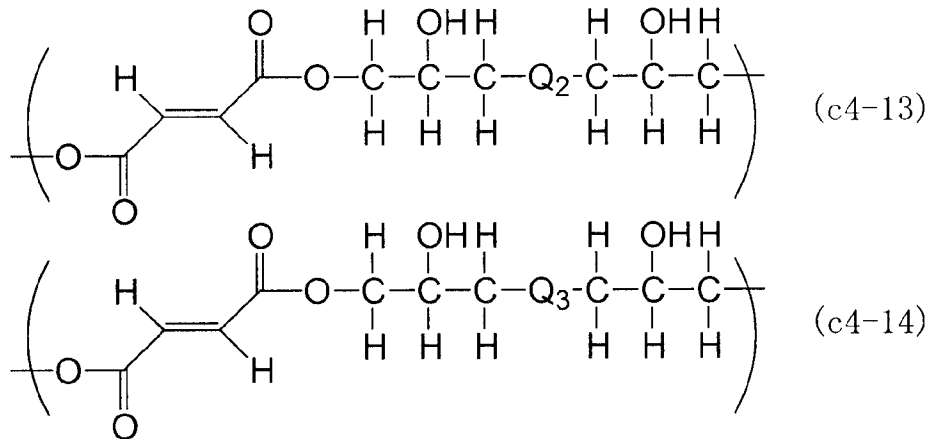
[0176] 式(c4-10)で表される化合物としては、式(c4-11)で表される化合物を挙げることができる。

[化51]

このようなポリマーは、フマル酸と式(c4-10)で表される化合物との重付加反応によって製造することができる。

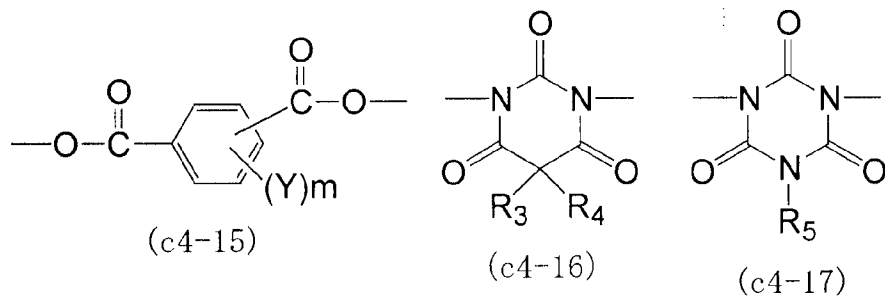
[0180] ポリマー(c4)としては、また、式(c4-13)及び式(c4-14)で表される繰り返しの単位構造を有するポリマーが挙げられる。

[化53]

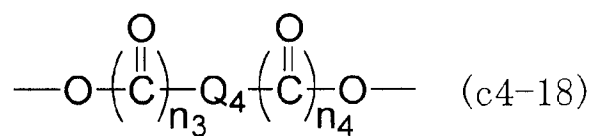


[0181] 式中、 Q_2 は式(c4-15)、式(c4-16)または式(c4-17)で表される構造を表し、 Q_3 は式(c4-18)で表される構造を表す。

[化54]



[化55]

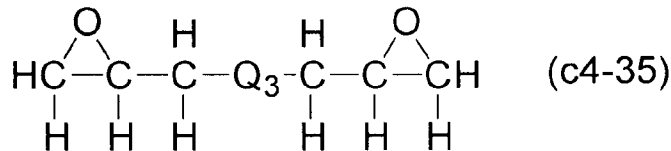


[0182] ここで、Y、m、 R_3 、 R_4 及び R_5 は前記と同義である。式(c4-18)中、 Q_4 は炭素原子

数1～15のアルキレン基を表し、 n_3 及び n_4 はそれぞれ0または1の数を表す。アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、ノルマルプロピレン基及びノルマルペンチレン基等の直鎖アルキレン基、2-メチルプロピレン基及び1,4-ジメチルブチレン基等の分岐アルキレン基、及びシクロペンチレン基、シクロブチレン基及びシクロヘキシレン基等の環状アルキレン基が挙げられる。

[0183] このような式(c4-13)で表される繰り返しの単位構造と式(c4-14)で表される繰り返しの単位構造とを有するポリマーは、フマル酸に、式(c4-11)で表される化合物、ジグリシジルバルビツール酸化合物及びジグリシジルイソシアヌル酸化合物からなる群から選ばれる化合物と式(c4-35)で表される化合物とを反応させることによって製造することができる。

[化56]



[0184] 例えば、フマル酸と1,3-ジグリシジル-5,5-ジエチルバルビツール酸及び1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステルとがポリマーの製造に使用された場合、得られるポリマーは、式(c4-20) [(式(c4-13)において Q_2 が式(c4-16)(R_3 及び R_4 が共にエチル基である))と式(c4-29) [(式(c4-14)において Q_3 が式(c4-18)(n_3 及び n_4 が共に1であり、 Q_4 が1,2-シクロヘキシレン基である))]で表される構造を繰り返しの単位構造として有するポリマーとなると考えられる。

[0185] 反射防止膜形成組成物に含まれる式(c4-1)又は式(c4-2)で表される繰り返しの単位構造を有するポリマーは、前述のように、式(c4-8)又は式(c4-9)で表される化合物と式(c4-10)で表される化合物との反応により製造することができる。そして、これらの反応においては、式(c4-8)～式(c4-10)の化合物の他、必要に応じて、水酸基、チオール基、カルボキシル基及びアミノ基等のエポキシ基と反応できる基を一乃至四個有する化合物及びエポキシ基を一乃至四個有する化合物等の他の化合物を併せて用いることができる。これらの他の化合物が使用される場合、その使

用量としては、反応に使用される式(c4-8)～式(c4-10)の化合物の合計量100質量部に対して例えば1～100質量部、または5～50質量部、または10～25質量部で用いることができる。

- [0186] 水酸基、チオール基、カルボキシル基及びアミノ基等のエポキシ基と反応できる基を一乃至四個有する化合物としては、例えば、エタンジチオール、1,3-プロパンジチオール、1,4-ベンゼンジチオール、2-ジメチルアミノ-1,3,5-トリアジン-4,6-ジチオール、トリス-2-カルボキシエチルイソシアヌル酸、トリス-3-カルボキシプロピルイソシアヌル酸、エチレンジアミン、フェレンジアミン、グリセロール、トリエタノールアミン、アミノフェノール及び4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン等を挙げることができる。
- [0187] エポキシ基を一乃至四個有する化合物としては、例えば、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌル酸、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、及びビスフェノール-S-ジグリシジルエーテル等を挙げることができる。
- [0188] 式(c4-1)又は式(c4-2)で表される繰り返しの単位構造を有するポリマーとしては、一種のポリマーを使用してもよく、また二種以上のポリマーを組み合わせ使用することができる。式(c4-1)又は式(c4-2)で表される繰り返しの単位構造を有するポリマーの分子量としては、重量平均分子量として、例えば、1000～200000であり、また例えば3000～100000であり、または4000～30000であり、または5000～25000である。
- [0189] 上塗りするフォトレジスト膜(D層)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、有機反射防止膜(C層)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、メラミン系、置換尿素系、またはそれらのポリマー系等が挙げられる。好ましくは、少なくとも2個の架橋形成置換基を有する架橋剤であり、メキシメチル化グリコールウリル、ブトキシメチル化グリコールウリル、メキシメチル化メラミン、ブトキシメチル化メラミン、メキシメチルベンゾグワナミン、ブトキシメチルベンゾグワナミン、メキシメチル尿素、ブトキシメチル尿素、メキシメチルチオ尿素、またはメキシメチルチオ尿素等の化合物である。また、これらの化合

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

[0190] 上記架橋反応を促進するための触媒としてとして、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ピリジニウムp-トルエンスルホン酸、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、ナフタレンカルボン酸等の酸性化合物又は/及び2, 4, 4, 6-テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、その他有機スルホン酸アルキルエステル等の熱酸発生剤を配合する事が出来る。配合量は全固形分に対して、0.0001～20質量%、好ましくは0.0005～10質量%である。

[0191] 本発明に用いられる有機反射防止膜(C層)形成組成物は、リソグラフィ工程で上層に被覆されるフォトレジストとの酸性度を一致させる為に、光酸発生剤を添加する事が出来る。好ましい光酸発生剤としては、例えば、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等のオニウム塩系光酸発生剤類、フェニルービス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロゲン含有化合物系光酸発生剤類、ベンゾイントシレート、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート等のスルホン酸系光酸発生剤類等が挙げられる。上記光酸発生剤は全固形分に対して、0.2～10質量%、好ましくは0.4～5質量%である。

[0192] 上記のポリマー(c)及び架橋剤成分、架橋触媒等を溶解させる溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコール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、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独で、または2種以上の組合せで使用される。

[0193] さらに、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。これらの溶剤の中でプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、及びシクロヘキサノン等がレベリング性の向上に対して好ましい。

[0194] 本発明に用いられる有機反射防止膜(C層)形成組成物に使用されるポリマー(c)は、重合体を形成するに当たりそれらの構造単位を形成するモノマーに、更に非架橋性のモノマーを共重合させることも可能であり、これによりドライエッチング速度、反射率等の微調整が行える。このような共重合モノマーとしては以下のものが挙げられる。例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物である。

[0195] アクリル酸エステル類としては、例えばアルキル基の炭素原子数が1~10のアルキルアクリレートが挙げられる。

メタクリル酸エステル類としては、例えばアルキル基の炭素原子数が1~10のアルキルメタクリレートが挙げられる。

[0196] アクリルアミド類としては、アクリルアミドや、N-アルキルアクリルアミド、N-アリールアクリルアミド、N,N-ジアルキルアクリルアミド、N,N-ジアリールアクリルアミド、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなどが挙げられる。

- [0197] メタクリルアミド類としては、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド、N-アリールメタクリルアミド、N, N-ジアルキルメタクリルアミド、N, N-ジアリールメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなどが挙げられる。
- [0198] ビニルエーテル類としては、例えばアルキルビニルエーテル、ビニルアリールエーテルが挙げられる。
- ビニルエステル類としては、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテートが挙げられる。
- スチレン類としては、例えばスチレン、アルキルスチレン、アルコキシスチレン、ハロゲン化スチレン、カルボキシスチレンが挙げられる。
- [0199] クロトン酸エステル類としては、例えばクロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネート等のクロトン酸アルキルが挙げられる。
- また、イタコン酸ジアルキル類、マレイン酸あるいはフマール酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、ラクトン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等が挙げられる。その他、一般的に共重合可能である付加重合性不飽和化合物であれば用いる事が出来る。
- [0200] 本願発明において、有機下層膜(A層)形成組成物、ケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物、及び有機反射防止膜(C層)形成組成物は、各層の形成組成物に共通して更なる吸光剤、レオロジー調整剤、接着補助剤、界面活性剤などを添加することができる。
- [0201] 吸光剤としては例えば、「工業用色素の技術と市場」(CMC出版)や「染料便覧」(有機合成化学協会編)に記載の市販の吸光剤、例えば、C. I. Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114及び124; C. I. Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72及び73; C. I. Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199及び210; C. I. Disperse Violet 43; C. I. Disperse Blue 96; C. I. Fluorescent Brightening Agent 112, 135及び163; C. I. Solvent Orange 2及び45; C. I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 2

5, 27及び49; C. I. Pigment Green 10; C. I. Pigment Brown 2等を好適に用いることができる。上記吸光剤は通常、全固形分に対して10質量%以下、好ましくは5質量%以下の割合で配合される。

[0202] レオロジー調整剤は、膜形成組成物の流動性を向上させ、特にベーキング工程において、膜厚均一性の向上目的で添加される。具体例としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ブチルイソデシルフタレート等のフタル酸誘導体、ジノルマルブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート等のアジピン酸誘導体、ジノルマルブチルマレート、ジエチルマレート、ジノニルマレート等のマレイン酸誘導体、メチルオレート、ブチルオレート、テトラヒドロフルフリルオレート等のオレイン酸誘導体、またはノルマルブチルステアレート、グリセリルステアレート等のステアリン酸誘導体を挙げるることができる。これらのレオロジー調整剤は、全固形分に対して通常30質量%未満の割合で配合される。

[0203] 接着補助剤は、主に基板あるいは下層にある膜との密着性を向上させ、特に現像においてフォト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、メルカプトピリジン等の複素環式化合物や、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア等の尿素、またはチオ尿素化合物を挙げるることができる。これらの接着補助剤は、全固形分に対して通常5質量%未満、好ましくは2質量%未満の割合で配

合される。

[0204] 本発明に用いられる膜形成組成物には、ピンホールやストレーション等の発生がなく、表面むらに対する塗布性をさらに向上させるために、界面活性剤を配合することができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン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ツコポリマー類、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、エフトツプEF301、EF303、EF352((株)トーケムプロダクツ製)、メガファツク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、全固形分に対して通常0.2質量%以下、好ましくは0.1質量%以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上の組合せで添加することもできる。

[0205] 本発明におけるフォトレジスト膜(D層)としてはネガ型、ポジ型いずれも使用でき、ノボラック樹脂と1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジスト、アルカリ可溶性バインダーと酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物と光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる

基を有するバインダーと酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物と光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジスト、骨格にSi原子を有するフォトレジスト等があり、例えば、ロームアンドハーツ社製、商品名APEX-E、住友化学工業(株)製商品名PAR710、及び信越化学工業(株)製商品名SEPR430等が挙げられる。また、例えば、Proc. SPIE, Vol. 3999, 330-334(2000)、Proc. SPIE, Vol. 3999, 357-364(2000)、やProc. SPIE, Vol. 3999, 365-374(2000)に記載されているような、含フッ素原子ポリマー系フォトレジストを挙げる事ができる。

[0206] 本発明のフォトレジスト膜(D層)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。

[0207] 本願発明の半導体装置の製造方法では、半導体基板上に有機下層膜(A層)を形成する工程、その上にケイ素含有ハードマスク(B層)を形成する工程、その上に有機反射防止膜(C層)を形成する工程、及びその上にフォトレジスト膜(D層)を形成する工程、露光と現像によりフォトレジスト膜(D層)にレジストパターンを形成する工程、レジストパターンにより有機反射防止膜(C層)をエッチングする工程、パターン化された有機反射防止膜(C層)によりケイ素含有ハードマスク(B層)をエッチングする工程、パターン化されたケイ素含有ハードマスク(B層)により有機下層膜(A層)をエッチングする工程、パターン化された有機下層膜(A層)により半導体基板を加工する工程を含む。

上記工程では、有機下層膜(A層)は膜厚50～500nmであり、ケイ素含有ハードマスク(B層)は膜厚50～200nmであり、有機反射防止膜(C層)は膜厚10～100nmであり、A層:B層:C層の膜厚比が1～10:1～5:1の割合である事が好ましい。

[0208] 半導体装置の製造に使用される基板(例えば、シリコンウエハー基板、シリコン/二酸化シリコン被覆基板、シリコンナイトライド基板、ガラス基板、ITO基板、ポリイミド基板、及び低誘電率材料(low-k材料)被覆基板等)の上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により本発明に用いられる有機下層膜(A層)形成組成物が塗布され、その後、焼成することにより有機下層膜(A層)が形成される。焼成する条件としては、焼成温度80℃～250℃、焼成時間0.3～60分間の中から適宜、選択される。好ましくは、焼成温度150℃～250℃、焼成時間0.5～2分間である。次いで、その有機下層膜(A層)の上に、ケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物が塗布され、上記焼成条件によりケイ素含有ハードマスク(B層)が形成される。次いで、ケイ素含有ハードマスク(B層)の上に、有機反射防止膜(C層)形成組成物が塗布され、上記焼成条件により有機反射防止膜(C層)が形成される。更に、有機反射防止膜(C層)の上に、フォトレジスト(D層)形成組成物が塗布され、上記焼成条件によりフォトレジスト膜(D層)が形成される。

フォトレジスト膜(D層)の膜厚としては例えば50～10000nmであり、または100～2000nmであり、または200～1000nmである。

[0209] 次に、所定のマスクを通して露光が行なわれる。露光には、KrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)及びF2エキシマレーザー(波長157nm)等を使用することができる。露光後、必要に応じて露光後加熱(post exposure bake)を行なうこともできる。露光後加熱は、加熱温度70℃～150℃、加熱時間0.3～10分間から適宜、選択された条件で行われる。

[0210] 次いで、現像液によって現像が行なわれる。これにより、例えばポジ型フォトレジストが使用された場合は、露光された部分のフォトレジストが除去され、フォトレジストのパターンが形成される。

現像の条件としては、温度5～50℃、時間10～300秒から適宜選択される。

[0211] そして、このようにして形成されたフォトレジスト膜(D層)のパターンを保護膜として

有機反射防止膜(C層)の除去が行われ、次いでパターン化された有機反射防止膜(C層)を保護膜としてケイ素含有ハードマスク(B層)の除去が行われ、次いでパターン化されたケイ素含有ハードマスク(B層)を保護膜として有機下層膜(A層)の除去が行われ、最後に、パターン化された有機下層膜(A層)を保護膜として、半導体基板の加工が行なわれる。フォトレジスト膜が除去された部分の下層膜(中間層)をドライエッチングによって取り除き、半導体基板を露出させる。

[0212] まず、パターン化されたフォトレジスト膜(D層)を保護膜として有機反射防止膜(C層)の除去が行われる。有機反射防止膜(C層)は酸素系ガス、フッ素系ガス(例えば CF_4 ガス)によるドライエッチングによって行なわれることが好ましい。酸素系ガス、フッ素系ガス(例えば CF_4 ガス)ではフォトレジスト膜(D層)も除去されるが、有機反射防止膜(C層)の方がドライエッチング速度が早いためレジストパターンを有機反射防止膜(C層)に正確に転写できる。

[0213] その後、ケイ素含有ハードマスク(B層)のドライエッチングにはテトラフルオロメタン(CF_4)、パーフルオロシクロブタン(C_4F_8)、パーフルオロプロパン(C_3F_8)、トリフルオロメタン、一酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、六フッ化硫黄、ジフルオロメタン、三フッ化窒素及び三フッ化塩素、塩素、トリクロロボラン及びジクロロボラン等のガスを使用することができる。特に塩素系ガス、フッ素系ガスを使用することが好ましい。塩素系ガス、フッ素系ガスによるドライエッチングでは、基本的に有機物質からなるフォトレジストは除去されにくい。それに対し、シリコン原子を多く含むケイ素含有ハードマスク(B層)は塩素系ガス、フッ素系ガスによって速やかに除去される。そのため、ケイ素含有ハードマスク(B層)のドライエッチングに伴うフォトレジスト層(D層)と有機反射防止膜(C層)の膜厚の減少を抑えることができる。そして、その結果、フォトレジストを薄膜で使用することが可能となる。塩素系ガスとしては、例えば、ジクロロボラン、トリクロロボラン、塩素、四塩化炭素、及びクロロホルム等である。

[0214] その後、パターン化されたフォトレジスト膜(D層)、有機反射防止膜(C層)、及びケイ素含有ハードマスク(B層)からなる膜を保護膜として、有機下層膜(A層)の除去が行われる。有機下層膜(A層)は酸素系ガスによるドライエッチングによって行なわれることが好ましい。シリコン原子を多く含むケイ素含有ハードマスク(B層)は、酸素系

ガスによるドライエッチングでは除去されにくいからである。

最後に、半導体基板の加工が行なわれる。半導体基板の加工はフッ素系ガスによるドライエッチングによって行なわれることが好ましい。

[0215] フッ素系ガスとしては、例えば、テトラフルオロメタン(CF_4)、パーフルオロシクロブタン(C_4F_8)、パーフルオロプロパン(C_3F_8)、トリフルオロメタン(CHF_3)、及びジフルオロメタン(CHF_2)等が挙げられる。これらのガスは不活性ガスとの混合ガスとして使用することができる。

[0216] 本発明では基板上に有機下層膜(A層)を成膜した後、この上にケイ素含有ハードマスク(B層)、有機反射防止膜(C層)を成膜し、更にその上にフォトレジスト膜(D層)を被覆するものである。これによりフォトレジスト膜(D層)のパターン幅が狭くなり、パターン倒れを防ぐ為にフォトレジスト膜(D層)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。例えば、フォトレジスト(D層)や有機反射防止膜(C層)に対して十分に早いエッチング速度となる塩素系ガス、フッ素系ガスをエッチングガスとしてケイ素含有ハードマスク(B層)の加工が可能であり、またケイ素含有ハードマスクに対して十分に早いエッチング速度となる酸素系ガスをエッチングガスとして有機下層膜(A層)の加工が可能であり、更に有機下層膜(A層)に対して十分に早いエッチング速度となるフッ素系ガスをエッチングガスとして半導体基板の加工を行うことができる。

また、基板は、その表面にCVD法などで形成された無機系の反射防止膜を有するものであってもよく、その上に有機下層膜(A層)を形成することもできる。

[0217] 本発明の有機下層膜(A層)、ケイ素含有ハードマスク(B層)、及び有機反射防止膜(C層)は、また、リソグラフィープロセスにおいて使用される光の波長によっては、その光に対する吸収を有することがある。そして、そのような場合には、基板からの反射光を防止する効果を有する反射防止膜として機能することができる。さらに、本発明の有機反射防止膜(C層)は、基板とフォトレジストとの相互作用の防止するための層、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層、加熱焼成時に基板から生成する物質の上層フォトレジストへの拡散を防ぐ機能を有する層、及び半導体基板誘電体層による

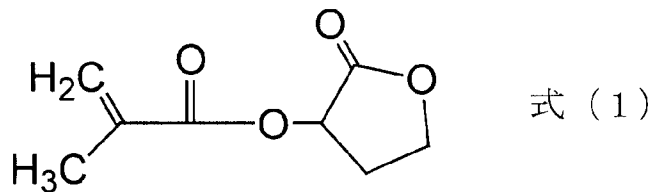
フォトレジスト層のポイズニング効果を減少させるためのバリア層等として使用することができる。微細なパターンを形成するために必要な薄膜レジストに対応すべく、従来の3層系構造(有機下層膜(A層)、ケイ素含有ハードマスク(B層)、及びフォトレジスト(D層))に比べて、ケイ素含有ハードマスク(B層)、及びフォトレジスト(D層)の間に、(B層)と(D層)との相性が良い有機反射防止膜(C層)を設けた4層構造とすることにより、各層が効果的に機能し、微細なパターン形成に有効に作用する。

[0218] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。

実施例

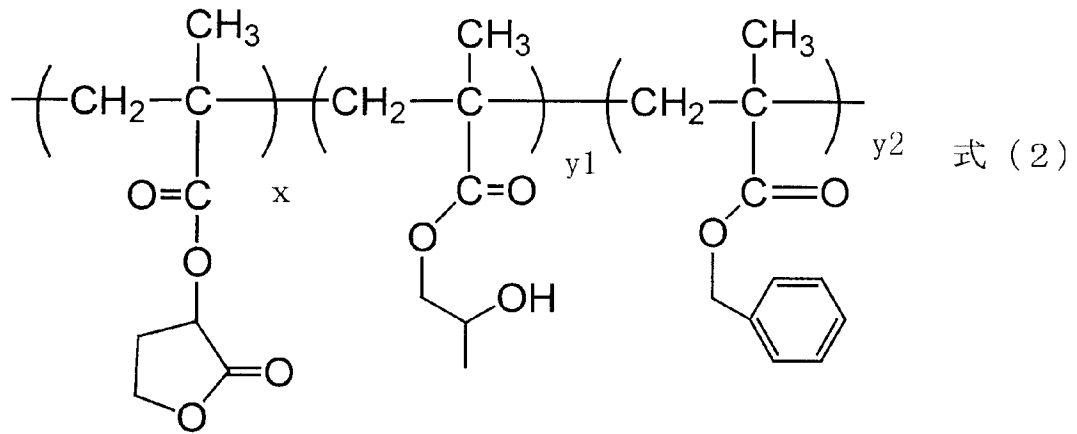
[0219] 合成例1(有機反射防止膜(C層)形成組成物の製造)

[化57]



上記式(1)のブチロラクトンメタクリレート6.6g(0.039モル)、ヒドロキシプロピルメタクリレート6.6g(0.046モル)およびベンジルメタクリレート6.8g(0.039モル)をテトラヒドロフラン64.4gに溶解させた後、フラスコ内を窒素にて置換し還流温度まで昇温する。還流開始後テトラヒドロフラン10gに溶解したアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.2gを窒素加圧下添加し、24時間反応させた。反応溶液は冷却後、ジエチルエーテルに投入し、ポリマーを再沈殿、加熱乾燥して式(2)の樹脂を得た。得られた樹脂は重合度490、重量平均分子量Mw80000(ポリスチレン換算)、x:y1:y2の比は31%:38%:31%、収率90%であった。

[化58]

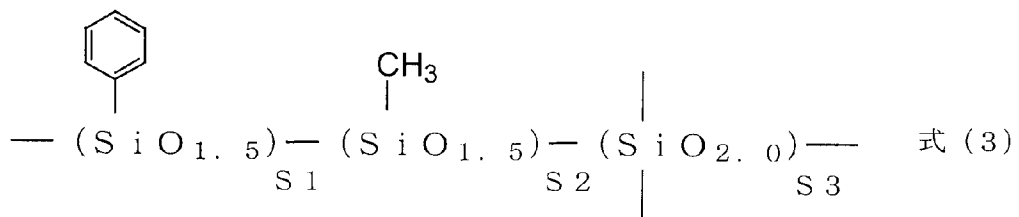


上記合成例1で得た樹脂16gを有するプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液80gに、架橋剤としてヘキサメキシメチロールメラミン4gと、架橋触媒としてp-トルエンスルホン酸0.4gを混合し、溶媒のプロピレングリコールモノメチルエーテル565gに溶解させ3.1%溶液とした後、孔径0.10 μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、その後、孔径0.05 μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して有機反射防止膜(C層)形成組成物を調製した。

[0220] 合成例2(ケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物の製造)

フェニルトリメキシシラン4.00g、メチルトリエトキシシラン10.99g、テトラメキシシラン15.35g、水7.08g及びp-トルエンスルホン酸0.365gをプロピレングリコールモノメチルエーテル40.71gに加え、80℃で1時間攪拌し、式(3)の樹脂を得た。式(3)中でS1:S2:S3の比は、11%:33%:56%であった。式(3)で得られたポリシロキサン樹脂は重量平均分子量が11000であり、数平均分子量が3400であった。

[化59]



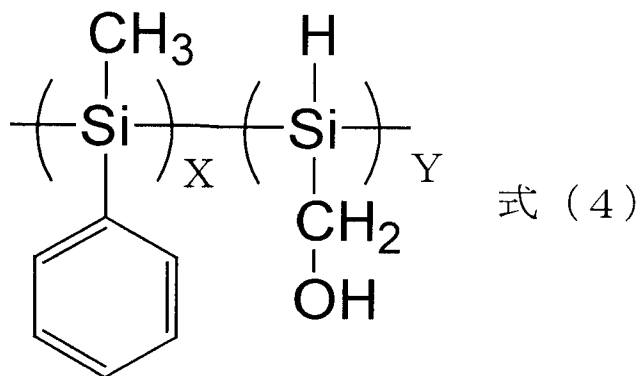
次いで、この固形分濃度39質量%の反応溶液10gに、p-トルエンスルホン酸0.195g、プロピレングリコールモノメチルエーテル2.68g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート8.78g、及びシクロヘキサノン17.5gを加え、10.0質量%と

した。そして、孔径0.2 μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、ケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物の溶液を得た。

[0221] 合成例3(ケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物の製造)

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート114.5gに、式(4)：

[化60]

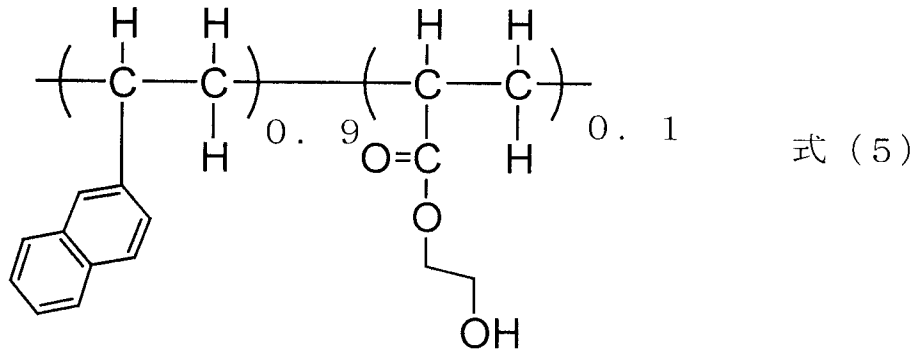


の単位構造よりなるポリシラン化合物SI-2020(大阪ガスケミカル(株)製、重量平均分子量5900、数平均分子量1800、式(4)のポリシラン中のX:Yの比は50%:50%の割合であり、両末端はシラノール基を有する。)5.0g、KN030(大阪有機化学工業(株)製、成分はナフトールノボラックとクレゾールノボラックの共重合体であり、共重合比はナフトールノボラック70モル%、クレゾールノボラック30モル%、重量平均分子量1500である。)5.0g、テトラメキシメチルグリコールウリル2.50g及びピリジニウム-p-トルエンスルホン酸0.125gを加え、10.0質量%溶液とした。そして、孔径0.2 μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、ケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物の溶液を調製した。

[0222] 合成例4(有機下層膜(A層)形成組成物の製造)

2-ビニルナフタレン35g(0.227モル)、2-ヒドロキシエチルアクリレート2.9g(0.025モル)をシクロヘキサノン112gに溶解させた後、フラスコ内を窒素にて置換し60℃まで昇温した。昇温後、シクロヘキサノン47gに溶解したアゾビスイソブチロニトリル1.9gを窒素加圧下添加し、24時間60℃で反応させた。反応溶液を冷却後、メタノールに投入し、ポリマーを再沈殿、加熱乾燥して式(5)のポリマーを得た。得られたポリマー重量平均分子量Mwは12000(ポリスチレン換算)であった。

[化61]



上記で得たポリマー6gにテトラブトキシメチルグリコールウリル0.5gとピリジニウムp-トルエンスルホン酸0.05gを混合し、シクロヘキサノン126g及びプロピレングリコールモノメチルエーテル54g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濾過し、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濾過して、有機下層膜(A層)形成組成物の溶液を調製した。

[0223] 合成例5(ケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物の製造)

テトラエトキシシラン62.47gおよびフェニルトリメトキシシラン8.49g、ビニルトリメトキシシラン6.35g、メチルトリエトキシシラン7.64g、エタノール84.95gを300mLのフラスコに入れて溶解させ、得られた混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら加温し、還流させた。次にイオン交換水28.55gに塩酸1.56gを溶解させた水溶液を混合溶液に添加した。2時間反応させた後、得られた反応溶液を室温まで冷却した。その後、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200gを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、加水分解縮合物溶液を得た。得られたポリマーのGPCによる分子量はポリスチレン換算でMw6000であった。この溶液75.28gに、プロピレングリコールモノメチルエーテル242.50g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート181.79gを添加して、ケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物を調製した。

[0224] 実施例1

合成例4で得られた有機下層膜(A層)形成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240 $^{\circ}\text{C}$ で1分間加熱し、膜厚200nmの有機下層膜(A層)を得た。

その上に、合成例2で得られたケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物を塗布し、ホットプレート上で240°Cで1分間加熱し、膜厚70nmのケイ素含有ハードマスク(B層)を得た。その上に、合成例1で得られた有機反射防止膜(C層)形成組成物を塗布し、ホットプレート上で240°Cで1分間加熱し、膜厚30nmの有機反射防止膜(C層)を得た。その上に市販のフォトレジスト溶液(住友化学工業(株)製、商品名PAR855)をスピナーにより塗布し、ホットプレート上で100°Cにて1分間加熱し、膜厚150nmのフォトレジスト膜(D層)を形成した。

[0225] 実施例2

合成例4で得られた有機下層膜(A層)形成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240°Cで1分間加熱し、膜厚200nmの有機下層膜(A層)を得た。その上に、合成例3で得られたケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物を塗布し、ホットプレート上で240°Cで1分間加熱し、膜厚70nmのケイ素含有ハードマスク(B層)を得た。その上に、合成例1で得られた有機反射防止膜(C層)形成組成物を塗布し、ホットプレート上で240°Cで1分間加熱し、膜厚30nmの有機反射防止膜(C層)を得た。その上に市販のフォトレジスト溶液(住友化学工業(株)製、商品名PAR855)をスピナーにより塗布し、ホットプレート上で100°Cにて1分間加熱し、膜厚150nmのフォトレジスト膜(D層)を形成した。

[0226] 実施例3

合成例4で得られた有機下層膜(A層)形成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240°Cで1分間加熱し、膜厚200nmの有機下層膜(A層)を得た。その上に、合成例5で得られたケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物を塗布し、ホットプレート上で240°Cで1分間加熱し、膜厚40nmのケイ素含有ハードマスク(B層)を得た。その上に、合成例1で得られた有機反射防止膜(C層)形成組成物を塗布し、ホットプレート上で205°Cで1分間加熱し、膜厚30nmの有機反射防止膜(C層)を得た。その上に市販のフォトレジスト溶液(東京応化工業(株)製、商品名TARF-P6111)をスピナーにより塗布し、ホットプレート上で130°Cにて90秒間加熱し、膜厚160nmのフォトレジスト膜(D層)を形成した。この膜にCANON社製 商品名FP A-6000AS4スキャナー(波長193nm、NA、 σ : 0.93/0.814(Dipole))を用

い、現像後にフォトレジストのライン幅およびそのライン間の幅が $0.075\mu\text{m}$ であり、すなわち $0.075\mu\text{mL/S}$ (デンスライン)であり、そして、そのようなラインが形成されるように設定されたマスクを通して露光を行った。その後、ホットプレート上 130°C で90秒間ベークし、冷却後、工業規格の60秒シングルパドル式工程にて 0.26N テトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像液で現像した。断面SEMの結果から、評価積層構造を用いた場合、 75nm の微細パターンでも解像されており、レジストパターンは矩形形状であった。

[0227] 比較例1

合成例4で得られた有機下層膜(A層)形成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 240°C で1分間加熱し、膜厚 200nm の有機下層膜(A層)を得た。その上に、合成例2で得られたケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物を塗布し、ホットプレート上で 240°C で1分間加熱し、膜厚 70nm のケイ素含有ハードマスク(B層)を得た。その上に市販のフォトレジスト溶液(住友化学工業(株)製、商品名PAR 855)をスピナーにより塗布し、ホットプレート上で 100°C にて1分間加熱し、膜厚 150nm のフォトレジスト膜(D層)を形成した。

[0228] 比較例2

合成例4で得られた有機下層膜(A層)形成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 240°C で1分間加熱し、膜厚 200nm の有機下層膜(A層)を得た。その上に、合成例3で得られたケイ素含有ハードマスク(B層)形成組成物を塗布し、ホットプレート上で 240°C で1分間加熱し、膜厚 70nm のケイ素含有ハードマスク(B層)を得た。その上に市販のフォトレジスト溶液(住友化学工業(株)製、商品名PAR 855)をスピナーにより塗布し、ホットプレート上で 100°C にて1分間加熱し、膜厚 150nm のフォトレジスト膜(D層)を形成した。

[0229] (フォトレジストとのインターミキシングの試験)

合成例1~4で調製した各膜形成組成物の溶液をスピナーを用い、シリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上で 205°C 1分間加熱し、下層膜(膜厚 $0.10\mu\text{m}$)を形成した。この下層膜の上層に、市販のフォトレジスト溶液(シプレー社製・商品名UV113等)をスピナーを用いて塗布した。ホットプレート上で 120°C 1分間加熱し、フ

フォトレジストを露光後、露光後加熱を115°C1分間行った。フォトレジストを現像させた後、各下層膜の膜厚を測定し、合成例1~4で調製した膜形成組成物の溶液から得た下層膜と、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を確認した。

[0230] (ドライエッチング速度の測定)

レジスト膜(D層)に対する有機反射防止膜(C層)のドライエッチング速度比の測定は、シリコンウエハー上に両層を形成(205°Cで1分間の焼成)し、エッチングガスとしてCF₄ガスを用い、一定時間の膜厚減少量からドライエッチング速度の対比を行った。

有機反射防止膜(C層)に対するケイ素含有ハードマスク(B層)のドライエッチング速度比の測定は、シリコンウエハー上に両層を形成(205°Cで1分間の焼成)し、エッチングガスとしてCF₄ガスを用い、一定時間の膜厚減少量からドライエッチング速度の対比を行った。

ケイ素含有ハードマスク(B層)に対する有機下層膜(A層)のドライエッチング速度比の測定は、シリコンウエハー上に両層を形成(205°Cで1分間の焼成)し、エッチングガスとして酸素ガスを用い、一定時間の膜厚減少量からドライエッチング速度の対比を行った。

有機下層膜(A層)に対する半導体基板上の被加工膜SiO₂膜のドライエッチング速度比の測定は、シリコンウエハー上に両層を形成(205°Cで1分間の焼成)し、エッチングガスとしてCHF₃/Arガス(混合比CHF₃:Ar=1:4)を用い、一定時間の膜厚減少量からドライエッチング速度の対比を行った。

また、比較例において、レジスト膜(D層)に対するケイ素含有ハードマスク(B層)のドライエッチング速度比の測定は、シリコンウエハー上に両層を形成(240°Cで1分間の焼成)し、エッチングガスとしてCF₄ガスを用い、一定時間の膜厚減少量からドライエッチング速度の対比を行った。

[表3]

〔表2〕 ドライエッチング速度比

	C層/D層	B層/C層	A層/B層	基板上 SiO ₂ /A層
実施例 1	1.3	1.4	2.5	1.5
実施例 2	1.3	1.3	2.0	1.5

〔表4〕

〔表3〕 ドライエッチング速度比

	B層/D層	A層/B層	基板上 SiO ₂ /A層
比較例 1	1.4	2.5	1.5
比較例 2	1.4	2.5	1.5

[0231] フォーカス深度マージンの評価を以下の方法に従って行った。実施例1～2及び比較例1～2でシリコンウエハー上に積層膜を形成した。

この膜にASML社製PAS5500/1100スキャナー(波長193nm、NA、 σ : 0.75、0.89/0.59(Annuler))を用い、現像後にフォトレジストのライン幅およびそのライン間の幅が0.09 μ mであり、すなわち0.09 μ mL/S(デンスライン)であり、そして、そのようなラインが9本形成されるように設定されたマスクを通して露光を行った。その後、ホットプレート上100°Cで60秒間ベークし、冷却後、工業規格の60秒シングルパドル式工程にて0.26Nテトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像液で現像した。フォーカス深度マージンは次のようにして決定した。すなわち、上記露光を、最適フォーカス位置を基準としてフォーカスの位置を上下に0.1 μ mずつずらしながら行い、その後の現像処理によりレジストパターンを形成した。そして、形成されるべきフォトレジストのライン9本のうち、7本以上のラインが形成されている場合を合格とし、残っているラインの数が6本以下の場合を不合格とした。そして、その合格の結果を得

ることのできるフォーカス位置のずれの上下の幅をフォーカス深度マージンとした。

[表5]

[表 4] フォーカス深度マージンの測定

	フォーカス深度マージン (μm)	限界解像度 (nm)	レジスト裾形状
実施例 1	0.7	80	良好
実施例 2	0.7	80	良好
比較例 1	---	100	裾引き形状
比較例 2	---	100	裾引き形状

表4において(---)は、レジストプロファイルが裾引き形状のため、フォーカス深度マージンは計算できなかった。

[0232] 本発明による実施例1~2により得られた積層体はフォーカス深度マージン及び限界解像度は、比較例1~2のそれに比べて広いことが確認された。実施例の積層体は193nmの露光照射光において、実用的な屈折率と減衰係数を維持しながら、広いフォーカス深度マージン及び限界解像度を有していることが判る。

本発明は、広いフォーカス深度マージン及び高い解像度を有するレジスト下層膜を形成することによって達成される半導体装置の製造方法である。得られた積層体は、基板からの反射の防止効果だけでなく、フォトレジストの密着性向上に有効である。

[0233] 実施例1~2は、比較例1~2に対して限界解像度の値が小さく、微細加工によってもパターン倒れがなく良好なパターン形状が出現できる。

本発明により、レジスト層未露光部との高密着性を有し、反射光防止効果が高く、更にレジスト層とのインターミキシングが起らず、加熱乾燥時にレジスト中への拡散物がなく、高解像力およびレジスト膜厚依存性に優れた膜材料用組成物により優れたレジストパターン形成方法を提供することができる。

産業上の利用可能性

[0234] 半導体基板上有機下層膜、ケイ素含有ハードマスク、有機反射防止膜(C層)、及びフォトリソ膜の順で各層を含む積層体を用いることによって半導体装置を製造する方法である。フォトリソ膜の露光時の酸の拡散をなくし、フォトリソ膜のフォーカス深度マージンを向上させ、レジストパターンの形状を矩形にすることで微細で正確なレジストパターンにより半導体基板を加工できる。

請求の範囲

- [1] 半導体基板上に有機下層膜(A層)、ケイ素含有ハードマスク(B層)、有機反射防止膜(C層)、及びフォトレジスト膜(D層)の順で各層を積層する工程を含む半導体装置の製造方法。
- [2] 半導体基板上に有機下層膜(A層)を形成する工程、その上にケイ素含有ハードマスク(B層)を形成する工程、その上に有機反射防止膜(C層)を形成する工程、及びその上にフォトレジスト膜(D層)を形成する工程、露光と現像によりフォトレジスト膜(D層)にレジストパターンを形成する工程、レジストパターンにより有機反射防止膜(C層)をエッチングする工程、パターン化された有機反射防止膜(C層)によりケイ素含有ハードマスク(B層)をエッチングする工程、パターン化されたケイ素含有ハードマスク(B層)により有機下層膜(A層)をエッチングする工程、パターン化された有機下層膜(A層)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。
- [3] 有機下層膜(A層)は膜厚50～500nmであり、ケイ素含有ハードマスク(B層)は膜厚50～200nmであり、有機反射防止膜(C層)は膜厚10～100nmであり、A層:B層:C層の膜厚比が1～10:1～5:1の割合である請求項1又は請求項2に記載の半導体装置の製造方法。
- [4] 有機下層膜(A層)が、主鎖又は主鎖に結合した側鎖に芳香族縮合環を有するポリマーを含む層である請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。
- [5] 有機下層膜(A層)が、主鎖又は主鎖に結合した側鎖にナフタレン環を有するポリマーを含む層である請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。
- [6] ケイ素含有ハードマスク(B層)は、ケイ素含有ハードマスク(B層)中のケイ素含有量が15～45質量%である請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。
- [7] ケイ素含有ハードマスク(B層)が、ポリシラン、ポリシロキサン、ポリカルボシラン又はそれらの組み合わせを有するポリマーを含む層である請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

- [8] ケイ素含有ハードマスク(B層)が、ポリカルボシランと、ポリシラン、ポリシロキサン、又はそれらの組み合わせとを有するポリマーを含む層である請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。
- [9] 有機反射防止膜(C層)は、有機反射防止膜(C層)に含まれるポリマーの分子構造が、フォトリソ膜(D層)に含まれるポリマーの分子構造に近似しているものである請求項1乃至請求項8のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。
- [10] 有機反射防止膜(C層)が、ポリマーを構成する主鎖又は主鎖に結合した側鎖にベンゼン環、ヘテロ環又はそれらの組み合わせを有するポリマーを含む層である請求項1乃至請求項9のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。
- [11] 有機反射防止膜(C層)のポリマーに含まれるヘテロ環が、ラクトン環、又はトリアジン環である請求項10に記載の半導体装置の製造方法。
- [12] 有機反射防止膜(C層)が、ポリマー中のベンゼン環の含有率が30~70質量%である請求項1乃至請求項11のいずれか1項に記載の半導体装置の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/069973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/11(2006.01) i, G03F7/40(2006.01) i, H01L21/027(2006.01) i, H01L21/3205 (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, G03F7/40, H01L21/027, H01L21/3205

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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 Y A	JP 2003-297920 A (NEC Corp.), 17 October, 2003 (17.10.03), Claim 1; Par. Nos. [0008] to [0016], [0038] to [0054], [0063] to [0071]; Fig. 3 (Family: none)	1-4 9-11 5-7
X Y A	JP 2004-152997 A (Fujitsu Ltd.), 27 May, 2004 (27.05.04), Claims 1, 2; Par. Nos. [0013] to [0015], [0052]; Fig. 1 & US 2004/0137711 A1	1-4, 7 9-11 5, 6
Y	JP 2005-18054 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 January, 2005 (20.01.05), Claims 1, 2, 11, 14; Par. Nos. [0018], [0094] to [0097] & US 2004/0247900 A1	1-7, 9-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 08 January, 2008 (08.01.08)	Date of mailing of the international search report 22 January, 2008 (22.01.08)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/069973

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-41486 A (Hynix Semiconductor Inc.), 09 February, 2006 (09.02.06), Claims 8, 9; Par. Nos. [0016], [0057], [0105], [0137] & US 2006/0024945 A1	1-7,9-11
Y	JP 2003-28550 A (Hynix Semiconductor Inc.), 03 October, 2003 (03.10.03), Par. Nos. [0039], [0070], [0071] & US 2003/0104704 A1 & DE 10252337 A1	1-7,9-11
Y A	JP 2000-232107 A (Mitsubishi Electric Corp.), 22 August, 2000 (22.08.00), Claim 2; Par. Nos. [0055], [0080] & US 6287752 B1	1-7,10,11 9
Y	WO 03/017002 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 27 February, 2003 (27.02.03), Claims & US 2004/0197709 A1 & EP 1426822 A1	11
Y	WO 2004/034148 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 22 April, 2004 (22.04.04), Claims & US 2006/0290429 A1 & EP 1560070 A1	11
P,X	JP 2007-161985 A (Hynix Semiconductor Inc.), 28 June, 2007 (28.06.07), Full text & US 2007/0142617 A1	1-4,7
P,X	JP 2007-193308 A (Hynix Semiconductor Inc.), 02 August, 2007 (02.08.07), Full text & US 2007/0154839 A1	1-4,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/069973

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: 8, 12
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
The constitutional features of claims 8 and 12 are not described in the description.

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/069973

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The technical feature common to the inventions of claims 1-12 is a method for manufacturing a semiconductor device comprising a step set forth in claim 1.

The invention of claim 1, however, is disclosed in the following documents 1 and 2.

Document 1: JP 2003-297920 A (NEC Corp.), 17 October, 2003 (17.10.03), claim 1, paragraphs [0008]-[0016], [0038]-[0054], [0063]-[0071], Fig. 3

Document 2: JP 2004-152997 A (Fujitsu Ltd.), 27 May, 2004 (27.05.04), claims 1 and 2, paragraphs [0013]-[0015], [0052], Fig. 1

Consequently, the method for manufacturing a semiconductor device comprising a step set forth in claim 1 as a common technical feature is not a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Therefore, there is no technical feature common to all the inventions of claims 1-12.

This Authority does not invite payment of additional fees, since the invention of claims 2 and 4 is disclosed in Documents 1 and 2 and the invention of claims 3 and 7 is disclosed in Document 2.

In addition to this group 1 of the inventions (claims 1-4 and 7), four inventions, namely the invention of claim 5, the invention of claim 6, the invention of claim 8, the invention of claim 9 and the invention of claims 10 and 11 are described and they do not have a common technical feature.

Claims 8 and 12 are not fully supported by the description. Namely, there is no example or the like corresponding to the claims, and thus they are not considered to be specifically disclosed.

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, G03F7/40(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, H01L21/3205(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, G03F7/40, H01L21/027, H01L21/3205

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 1971-2008年
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年
 日本国登録実用新案公報 1994-2008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 請求の範囲の番号
X Y A	JP 2003-297920 A (日本電気株式会社) 2003. 10. 17, 請求項 1, [0008]-[0016], [0038]-[0054], [0063]-[0071], 図 3 (ファミリーなし)	1-4 9-11 5-7
X Y A	JP 2004-152997 A (富士通株式会社) 2004. 05. 27, 請求項 1, 2, [0013]-[0015], [0052], 図 1 & US 2004/0137711 A1	1-4, 7 9-11 5, 6

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、一般的な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 08. 01. 2008
 国際調査報告の発送日 22. 01. 2008

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)
 伊藤 裕美
 電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2005-18054 A (信越化学工業株式会社) 2005. 01. 20, 請求項 1, 2, 11, 14, [0018], [0094]-[0097] & US 2004/0247900 A1	1-7, 9-11
Y	JP 2006-41486 A (株式会社ハイニックスセミコンダクター) 2006. 02. 09, 請求項 8, 9, [0016], [0057], [0105], [0137] & US 2006/0024945 A1	1-7, 9-11
Y	JP 2003-28550 A (株式会社ハイニックスセミコンダクター) 2003. 10. 03, [0039], [0070], [0071] & US 2003/0104704 A1 & DE 10252337 A1	1-7, 9-11
Y A	JP 2000-232107 A (三菱電機株式会社) 2000. 08. 22, 請求項 2, [0055], [0080] & US 6287752 B1	1-7, 10, 11 9
Y	WO 03/017002 A1 (日産化学工業株式会社) 2003. 02. 27, 請求の範囲 & US 2004/0197709 A1 & EP 1426822 A1	11
Y	WO 2004/034148 A1 (日産化学工業株式会社) 2004. 04. 22, 請求の範囲 & US 2006/0290429 A1 & EP 1560070 A1	11
P, X	JP 2007-161985 A (株式会社ハイニックスセミコンダクター) 2007. 06. 28, 全文 & US 2007/0142617 A1	1-4, 7
P, X	JP 2007-193308 A (株式会社ハイニックスセミコンダクター) 2007. 08. 02, 全文 & US 2007/0154839 A1	1-4, 7

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 8, 1 2 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、請求の範囲 8, 1 2 の構成上の特徴が、明細書に記載されていない。
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求の範囲 1 - 1 2に係る発明の、共通事項は、請求の範囲 1 に記載された工程を含む半導体装置の製造方法である。

しかしながら、次の文献 1、2

文献 1 ; JP 2003-297920 A (日本電気株式会社) 2003. 10. 17,
請求項 1, [0008]-[0016], [0038]-[0054], [0063]-[0071]、図 3

文献 2 ; JP 2006-152997 A (富士通株式会社) 2004. 05. 27,
請求項 1, 2, [0013]-[0015], [0052], 図 1

には、請求の範囲 1 に記載された発明が記載されている。

したがって、共通事項である請求の範囲 1 に記載された工程を含む半導体装置の製造方法は、PCT規則 1 3. 2 の第 2 文の特別な技術的特徴ではない。

それゆえ、請求の範囲 1 - 1 2に係る発明全てに共通の事項はない。

ここで、請求の範囲 2、4に係る発明については、文献 1、2に、請求の範囲 3、7に係る発明については、文献 2に記載されたものとして、追加料金の納付を求めないとする。

この発明群 1 (請求の範囲 1 - 4, 7) 以外に、請求の範囲 5に係る発明、請求の範囲 6に係る発明、請求の範囲 8に係る発明、請求の範囲 9に係る発明、請求の範囲 1 0、1 1に係る発明の 4 つの発明が記載されており、互いに共通する事項を有しない。

なお、請求の範囲 8, 1 2については、明細書によって十分に裏付けされていない。すなわち、該当する実施例等がなく、具体的に記載されているとは認められない。