

明 細 書

発明の名称：

リソグラフィー用下層膜形成用組成物、リソグラフィー用下層膜及びパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、特定構造の化合物を含有するリソグラフィー用下層膜形成用組成物、該組成物を用いて形成されるリソグラフィー用下層膜及び該組成物を用いるパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造において、フォトリソ材料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が、近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールによる更なる微細化が求められている。現在の汎用技術として用いられている光露光を用いたリソグラフィーにおいては、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。

[0003] レジストパターン形成の際に使用するリソグラフィー用の光源は、KrFエキシマレーザー（248nm）からArFエキシマレーザー（193nm）へと短波長化されている。しかしながら、レジストパターンの微細化が進むと、解像度の問題又は現像後にレジストパターンが倒れるといった問題が生じてくるため、レジストの薄膜化が望まれるようになる。このような要望に対して、単にレジストの薄膜化を行うと、基板加工に十分なレジストパターンの膜厚を得ることが難しくなる。そのため、レジストパターンだけではなく、レジストと加工する半導体基板との間にレジスト下層膜を作製し、このレジスト下層膜にも基板加工時のマスクとしての機能を持たせるプロセスが必要になってくる。

[0004] 現在、このようなプロセス用のレジスト下層膜として、種々のものが知られている。例えば、従来のエッチング速度の速いレジスト下層膜とは異なり、レジストに近いドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レ

ジスト下層膜を挙げることができる。このようなリソグラフィー用レジスト下層膜を形成するための材料として、所定のエネルギーが印加されることにより末端基が脱離してスルホン酸残基を生じる置換基を少なくとも有する樹脂成分と溶媒とを含有する多層レジストプロセス用下層膜形成材料が提案されている（例えば、特許文献1参照）。また、レジストに比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜を挙げることができる。このようなリソグラフィー用レジスト下層膜を形成するための材料として、特定の繰り返し単位を有する重合体を含むレジスト下層膜材料が提案されている（例えば、特許文献2参照）。さらに、半導体基板に比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜を挙げることができる。このようなリソグラフィー用レジスト下層膜を形成するための材料として、アセナフチレン類の繰り返し単位と、置換又は非置換のヒドロキシ基を有する繰り返し単位とを共重合してなる重合体を含むレジスト下層膜材料が提案されている（例えば、特許文献3参照）。

[0005] 一方、この種のレジスト下層膜において高いエッチング耐性を持つ材料としては、メタンガス、エタンガス、アセチレンガスなどを原料に用いたCVDによって形成されたアモルファスカーボン下層膜がよく知られている。

[0006] また、本発明者らは、光学特性及びエッチング耐性に優れるとともに、溶媒に可溶で湿式プロセスが適用可能な材料として、特定の構成単位を含むナフタレンホルムアルデヒド重合体及び有機溶媒を含有するリソグラフィー用下層膜形成組成物（例えば、特許文献4及び5参照）を提案している。

[0007] なお、3層プロセスにおけるレジスト下層膜の形成において用いられる中間層の形成方法に関しては、例えば、シリコン窒化膜の形成方法（例えば、特許文献6参照）や、シリコン窒化膜のCVD形成方法（例えば、特許文献7参照）が知られている。また、3層プロセス用の中間層材料としては、シルセスキオキサンベースの珪素化合物を含む材料が知られている（例えば、特許文献8及び9参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2004-177668号公報
特許文献2：特開2004-271838号公報
特許文献3：特開2005-250434号公報
特許文献4：国際公開第2009/072465号パンフレット
特許文献5：国際公開第2011/034062号パンフレット
特許文献6：特開2002-334869号公報
特許文献7：国際公開第2004/066377号パンフレット
特許文献8：特開2007-226170号公報
特許文献9：特開2007-226204号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 上述したように、従来数多くのリソグラフィー用下層膜形成材料が提案されているが、スピコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスが適用可能な高い溶媒溶解性を有するのみならず、耐熱性及びエッチング耐性を高い水準で両立させたものはなく、新たな材料の開発が求められている。
- [0010] 本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、湿式プロセスが適用可能であり、耐熱性及びエッチング耐性に優れる、リソグラフィー用下層膜形成用組成物及び該組成物を用いたパターン形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

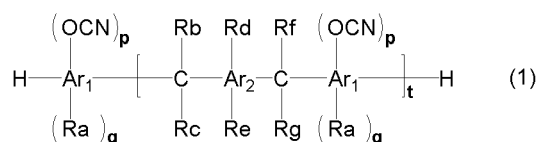
- [0011] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定構造を有する化合物を特定量用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は次のとおりである。
- [0012] [1]

下記式(1)で表される化合物と、溶媒成分(S)20～99質量%とを

含有し、

前記溶媒成分（S）以外の成分（A）中、前記式（1）で表される化合物が27～100質量%含まれる、リソグラフィー用下層膜形成用組成物。

[化1]

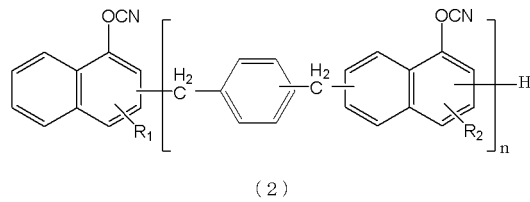


（式（1）中、 Ar_1 及び Ar_2 は各々独立にベンゼン構造、ナフタレン構造又はビフェニル構造を表し、 Ra は各々独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～4のアルコキシ基又は炭素数1～6のアルキル基と炭素数6～12のアリール基とが組み合わされた基を表し、 Rb 、 Rc 、 Rf 及び Rg は各々独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基を表し、 Rd 及び Re は各々独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～4のアルコキシ基又はヒドロキシ基を表し、ここで、 Ar_1 及び Ar_2 の置換基は任意の位置を選択でき、 p はシアネート基の結合個数を表し、1～3の整数であり、 q は Ra の結合個数を表し、ここで、 Ar_1 がベンゼン構造のときは $4-p$ であり、 Ar_1 がナフタレン構造のときは $6-p$ であり、 Ar_1 がビフェニル構造のときは $8-p$ であり、 t は1～50の整数を示す。）

[2]

前記式（1）で表される化合物が、下記式（2）で表される化合物である、[1]に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

[化2]

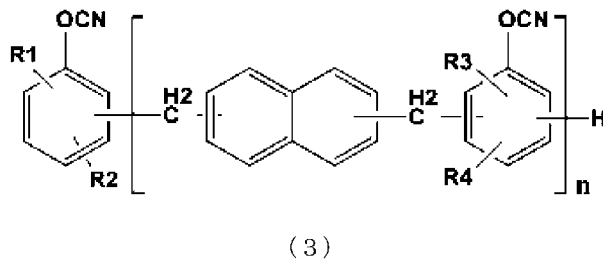


(式(2)中、 R_1 及び R_2 は各々独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、同一の基でも異なる基でもよく、ここで、 R_1 及び R_2 は芳香環の任意の位置を選択でき、 n は1から50までの整数を示す。)

[3]

前記式(1)で表される化合物が、下記式(3)で表される化合物である、[1]に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

[化3]

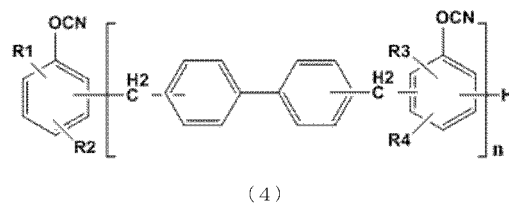


(式(3)中、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、同一の基でも異なる基でもよく、 n は1から50までの整数を示す。)

[4]

前記式(1)で表される化合物が、下記式(4)で表される化合物である、[1]に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

[化4]

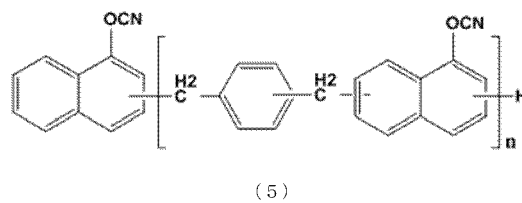


(式(4)中、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、同一の基でも異なる基でもよく、 n は1から50までの整数を示す。)

[5]

前記式(2)で表される化合物が、下記式(5)で表される化合物である、[2]に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

[化5]

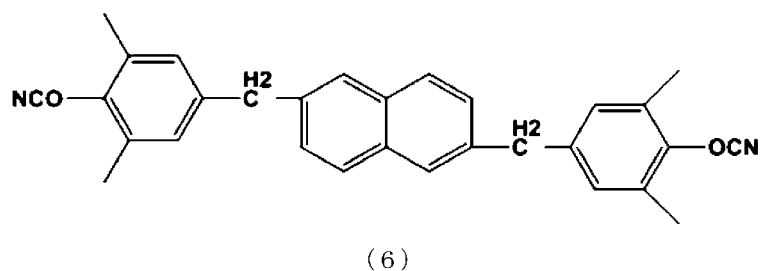


(式(5)中、 n は1から50までの整数を示す。)

[6]

前記式(3)で表される化合物が、下記式(6)で表される化合物である、[3]に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

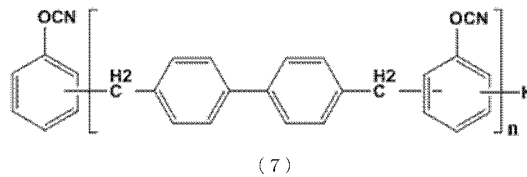
[化6]



[7]

前記式（４）で表される化合物が、下記式（７）で表される化合物である、
 [4] に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

[化7]



（式（７）中、 n は１から５０までの整数を示す。）

[8]

前記成分（Ａ）が、酸発生剤をさらに含有する、[1] ～ [7] のいずれかに記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

[9]

前記成分（Ａ）が、架橋剤をさらに含有する、[1] ～ [8] のいずれかに記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

[1 0]

[1] ～ [9] のいずれかに記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて形成される、リソグラフィー用下層膜。

[1 1]

基板上に、[1] ～ [9] のいずれかに記載の下層膜形成用組成物を用いて下層膜を形成する工程（Ａ－１）と、

前記下層膜上に、少なくとも１層のフォトリソスト層を形成する工程（Ａ－２）と、

前記工程（Ａ－２）の後、前記フォトリソスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像を行う工程（Ａ－３）と、

を有する、レジストパターン形成方法。

[1 2]

基板上に、[1] ～ [9] のいずれかに記載の下層膜形成用組成物を用いて下層膜を形成する工程（B－１）と、

前記下層膜上に、珪素原子を含有するレジスト中間層膜材料を用いて中間層膜を形成する工程（B－２）と、

前記中間層膜上に、少なくとも１層のフォトリソ層を形成する工程（B－３）と、

前記工程（B－３）の後、該フォトリソ層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程（B－４）と、

前記工程（B－４）の後、前記レジストパターンをマスクとして前記中間層膜をエッチングし、得られた中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記下層膜をエッチングし、得られた下層膜パターンをエッチングマスクとして基板をエッチングすることで基板にパターンを形成する工程（B－５）と、

を有する、回路パターン形成方法。

発明の効果

[0013] 本発明のリソグラフィー用下層膜用組成物は、湿式プロセスが適用可能であり、耐熱性及びエッチング耐性に優れる。

発明を実施するための形態

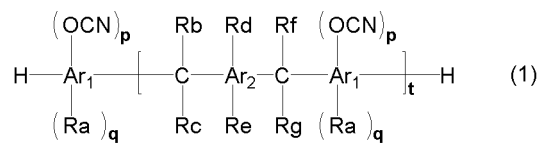
[0014] 以下、本発明の実施の形態（以下、本実施形態と称する）について説明する。なお、本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明は本実施形態のみに限定されない。

[0015] [リソグラフィー用下層膜形成用組成物]

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、下記式（１）で表される化合物と、溶媒成分（S）20～99質量%とを含有し、前記溶媒成分（S）以外の成分（A）中、前記式（１）で表される化合物が27～100質量%含まれる。

[0016]

[化8]



(式(1)中、 Ar_1 及び Ar_2 は各々独立にベンゼン構造、ナフタレン構造又はビフェニル構造を表し、 Ra は各々独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～4のアルコキシ基又は炭素数1～6のアルキル基と炭素数6～12のアリール基とが組み合わされた基を表し、 Rb 、 Rc 、 Rf 及び Rg は各々独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数6～12のアリール基を表し、 Rd 及び Re は各々独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～4のアルコキシ基又はヒドロキシ基を表し、ここで、 Ar_1 及び Ar_2 の置換基は任意の位置を選択でき、 p はシアネート基の結合個数を表し、1～3の整数であり、 q は Ra の結合個数を表し、ここで、 Ar_1 がベンゼン構造のときは $4-p$ であり、 Ar_1 がナフタレン構造のときは $6-p$ であり、 Ar_1 がビフェニル構造のときは $8-p$ であり、 t は1～50の整数を示す。)

[0017] 上記のように構成されているため、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、湿式プロセスが適用可能であり、耐熱性及びエッチング耐性に優れる。なお、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、芳香族構造を有するとともにシアネート基を有する化合物を含有しており、単独でも高温ベークにより、そのシアネート基が架橋反応を起こし、高い耐熱性を発現する。その結果、高温ベーク時の膜の劣化が抑制され、酸素プラズマエッチング等に対するエッチング耐性にも優れた下層膜を形成することができる。さらに、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、芳香族構造を有しているにも関わらず、有機溶媒に対する溶解性が高く、安全溶媒に対する溶解性が高く、また製品品質の安定性が良好である。加えて

、本実施形態のリソグラフィー用下層膜用組成物は、レジスト層やレジスト中間層膜材料との密着性にも優れるので、優れたレジストパターンを得ることができる。

[0018] 上記成分(A)中の、下記式(1)で表される化合物の含有量は、耐熱性及びエッチング耐性の点から、27～100質量%であり、30～100質量%であることが好ましく50～100質量%であることがより好ましく、70～100質量%であることがさらに好ましく、90～100質量%であることがよりさらに好ましい。また、上記成分(A)中、下記式(1)で表される化合物は100質量%であることが、熱重量減少を低減する観点からとりわけ好ましい。

また、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物中の、下記式(1)で表される化合物の含有量は、溶解性及び塗布性の観点から、1～80質量%であることが好ましく、1～50質量%であることがより好ましく、2～40質量%であることがさらに好ましく、2～20質量%であることがよりさらに好ましい。

[0019] [式(1)で表される化合物]

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物に用いる化合物は、上記式(1)で表されるシアネート系化合物である。上記式(1)で表される化合物において、 $A r_1$ 及び $A r_2$ は各々独立してベンゼン構造、ナフタレン構造又はビフェニル構造を表す。

[0020] 上記式(1)で表される化合物において、 $R a$ は各々独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～4のアルコキシ基又は炭素数1～6のアルキル基と炭素数6～12のアリール基とが組み合わされた基を表す。ここで、 $R a$ は芳香環の任意の位置を選択できる。

[0021] 炭素数1～6のアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*tert*-ブチル基、異性体ペンチル基などが挙げられる。

- [0022] 炭素数 6 ～ 12 のアリール基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基などが挙げられる。
- [0023] 炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。
- [0024] 炭素数 1 ～ 6 のアルキル基と炭素数 6 ～ 12 のアリール基とが組み合わされた基としては、以下に限定されないが、例えば、トリル基などの上記アルキルを有するアルキルフェニル基、メチルナフチル基などの上記アルキル基を有するアルキルナフチル基、メチルビフェニル基などの上記アルキル基を有するアルキルビフェニル基、ベンジル基などの上記アリールを有するアリールメチル基、ナフチルエチル基などの上記アリールを有するアリールエチル基、ビフェニルプロピル基などの上記アリールを有するアリールプロピル基などが挙げられる。
- [0025] 上記式 (1) で表される化合物において、R b、R c、R f 及び R g は各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基又は炭素数 6 ～ 12 のアリール基を表す。炭素数 1 ～ 6 のアルキル基及び炭素数 6 ～ 12 のアリール基の具体例としては、特に限定されないが、上記と同様の基が挙げられる。
- [0026] R d、R e は各々独立に水素原子、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基又はヒドロキシ基を表す。炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基及び炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基の具体例としては、特に限定されないが、上記と同様の基が挙げられる。
- [0027] 上記式 (1) で表される化合物において、p はシアネート基の結合個数を表し、1 ～ 3 の整数である。q は R a の結合個数を表し、A r₁ がベンゼン構造のときは 4 - p であり、A r₁ がナフタレン構造のときは 6 - p であり、A r₁ がビフェニル構造のときは 8 - p である。
- [0028] 上記式 (1) で表される化合物において、t は 1 から 50 までの整数を示す。t は好ましくは 1 ～ 40 までの整数、より好ましくは 1 ～ 30 までの整数、特に好ましくは 1 ～ 10 までの整数である。また、本実施形態のリソグ

ラフィー用下層膜形成用組成物は、 t が異なる化合物の混合物を含んでもよい。

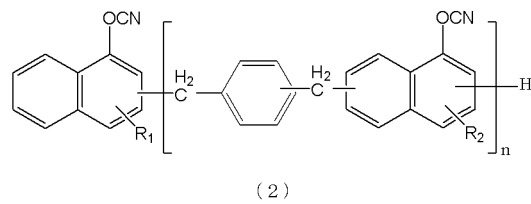
[0029] 上記式(1)で表される化合物の分子量は、特に限定されないが、ポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)が500~300,000であることが好ましく、より好ましくは550~200,000である。また、架橋効率を高めるとともにベーク中の揮発成分を抑制する観点から、上記式(1)で表される構造を有する化合物は、分散度(重量平均分子量 M_w /数平均分子量 M_n)が1.1~7の範囲内のものが好ましく、1.1~5の範囲内のものがより好ましい。なお、上記 M_w 、 M_n 、分散度は、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。

[0030] 上記式(1)で表される化合物は、湿式プロセスの適用がより容易になる等の観点から、溶媒に対する溶解性が高いものであることが好ましい。具体的には、本実施形態の式(1)で表される化合物は、1-メトキシ-2-プロパノール(PGME)及び/又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)を溶媒とする場合、当該溶媒に対する溶解度が10質量%以上であることが好ましい。ここで、PGME及び/又はPGMEAに対する溶解度は、「化合物の質量÷(化合物の質量+溶媒の質量)×100(質量%)」と定義される。例えば、化合物10gがPGMEA90gに対して溶解すると評価されるのは、下層膜形成材料のPGMEAに対する溶解度が「10質量%以上」となる場合であり、溶解しないと評価されるのは、当該溶解度が「10質量%未満」となる場合である。

[0031] 上記式(1)で表される化合物のうち、原料の入手性および経済性の観点から、式(2)~(4)で表される化合物が好ましく、式(5)~(7)で表される化合物がより好ましい。

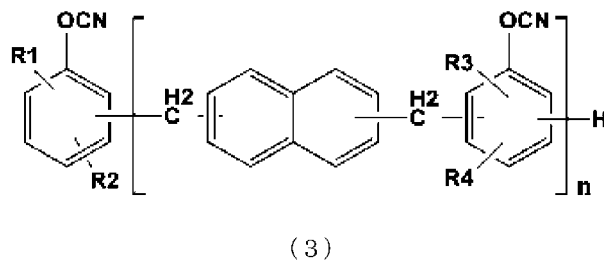
[0032]

[化9]



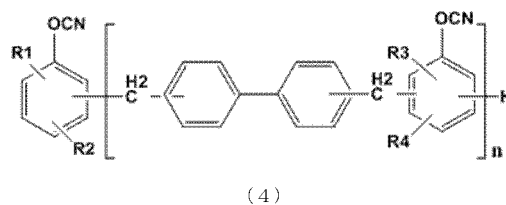
(式(2)中、 R_1 及び R_2 は各々独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、同一の基でも異なる基でもよく、 n は1から50までの整数を示し、 R_1 及び R_2 は芳香環の任意の位置を選択できる。)

[0033] [化10]



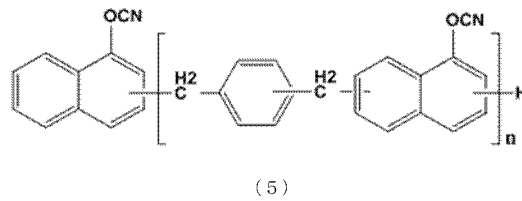
(式(3)中、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、同一の基でも異なる基でもよく、 n は1から50までの整数を示す。)

[0034] [化11]



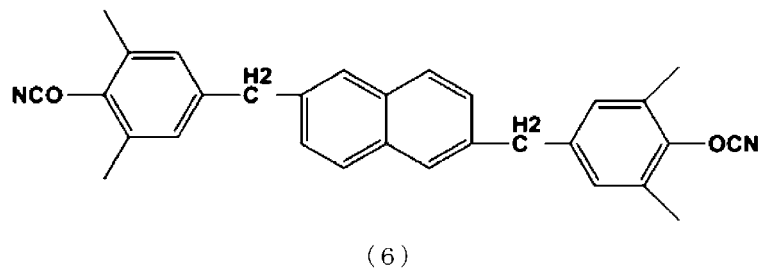
(式(4)中、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、同一の基でも異なる基でもよく、 n は1から50までの整数を示す。)

[0035] [化12]

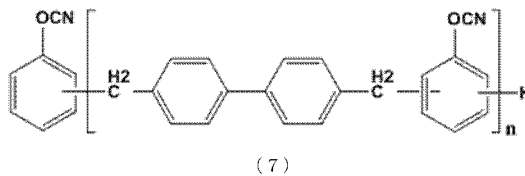


(式(5)中、nは1から50までの整数を示す。)

[0036] [化13]



[0037] [化14]



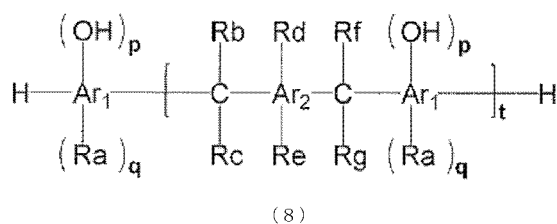
(式(7)中、nは1から50までの整数を示す。)

[0038] [式(1)で表される化合物の製造方法]

本実施形態において用いられる式(1)で表される化合物(シアネート化合物)は、例えば、下記一般式(8)で表されるヒドロキシ置換芳香族化合物が有するヒドロキシ基をシアネート化することで得られる。シアネート化方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を適用することができる。

[0039]

[化15]



[0040] 上記式(8)中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ra 、 Rb 、 Rc 、 Rd 、 Re 、 Rf 、 Rg 、 q 及び t は上記式(1)と同様である。 p はヒドロキシ基の結合個数を表す。

[0041] 具体的には、ヒドロキシ置換芳香族化合物とハロゲン化シアンを、溶媒中で、塩基性化合物存在下で反応させる方法；溶媒中、塩基の存在下で、ハロゲン化シアンが常に塩基より過剰に存在するようにして、ヒドロキシ置換芳香族化合物とハロゲン化シアンを反応させる方法（例えば、米国特許第3553244号明細書参照）；塩基として3級アミンを用い、これをハロゲン化シアンよりも過剰に用いながら、ヒドロキシ置換芳香族化合物に溶媒の存在下、3級アミンを添加した後、ハロゲン化シアンを滴下する、或いは、ハロゲン化シアンと3級アミンを併注滴下する方法（例えば、特許第3319061号明細書）；連続プラグフロー方式で、ヒドロキシ置換芳香族化合物、トリアルキルアミン及びハロゲン化シアンとを反応させる方法（例えば、特許第3905559号明細書参照）；ヒドロキシ置換芳香族化合物とハロゲン化シアンとを、*tert*-アミンの存在下、非水溶液中で反応させる際に副生する*tert*-アンモニウムハライドを、カチオンおよびアニオン交換対で処理する方法（例えば、特許第4055210号明細書参照）；ヒドロキシ置換芳香族化合物を、水と分液可能な溶媒の存在下で、3級アミンとハロゲン化シアンとを同時に添加して反応させた後、水洗分液し、得られた溶液から2級または3級アルコール類もしくは炭化水素の貧溶媒を用いて沈殿精製する方法（例えば、特許第2991054号明細書参照）；ヒドロキ

シ置換芳香族化合物、ハロゲン化シアン、および3級アミンを、水と有機溶媒との二相系溶媒中で、酸性条件下で反応させる方法（例えば、特許第5026727号明細書参照）等が知られており、本実施形態においては、これらの方法を好適に使用して、式（1）で表される化合物（シアン酸エステル化合物）を得ることができる。

[0042] 上記ヒドロキシ置換芳香族化合物とハロゲン化シアンを、溶媒中で、塩基性化合物存在下で反応させる方法を用いた場合、反応基質であるヒドロキシ置換芳香族化合物を、ハロゲン化シアン溶液又は塩基性化合物溶液のどちらかに予め溶解させた後、ハロゲン化シアン溶液と塩基性化合物溶液を接触させることが好ましい。該ハロゲン化シアン溶液と塩基性化合物溶液を接触させる方法としては、（A）攪拌混合させたハロゲン化シアン溶液に塩基性化合物溶液を注下していく方法、（B）攪拌混合させた塩基性化合物溶液にハロゲン化シアン溶液を注下していく方法、（C）ハロゲン化シアン溶液と塩基性化合物溶液を連続的に交互に又は同時に供給していく方法等が挙げられる。前記（A）～（C）の方法の中でも副反応を抑制し、より高純度のシアン酸エステル化合物を高収率で得ることができる観点から、（A）の方法で行うことが好ましい。

また、前記ハロゲン化シアン溶液と塩基性化合物溶液の接触方法は、半回分形式又は連続流通形式のいずれでも行うことができる。

特に（A）の方法を用いた場合、ヒドロキシ置換芳香族化合物が有するヒドロキシ基を残存させずに反応を完結させることができ、かつ、より高純度のシアン酸エステル化合物を高収率で得ることができることから、塩基性化合物を分割して注下するのが好ましい。分割回数は特に限定されないが、1～5回が好ましい。また、塩基性化合物の種類としては、分割ごとに同一でも異なるものでもよい。

[0043] ハロゲン化シアンとしては、以下に限定されないが、例えば、塩化シアン及び臭化シアンが挙げられる。ハロゲン化シアンは、シアン化水素又は金属シアニドとハロゲンとを反応させる方法等の公知の製造方法により得られた

ハロゲン化シアンを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。また、シアン化水素又は金属シアニドとハロゲンとを反応させて得られたハロゲン化シアンを含有する反応液をそのまま用いることもできる。

[0044] シアネート化工程におけるハロゲン化シアンのヒドロキシ置換芳香族化合物に対する使用量は、ヒドロキシ置換芳香族化合物のヒドロキシ基 1 モルに対して通常 0.5～5 モルとすることができ、好ましくは 1.0～3.5 モルである。このような使用量とする場合、未反応のヒドロキシ置換芳香族化合物の残存を効果的に防止でき、シアン酸エステル化合物の収率がより高められる傾向にある。

[0045] ハロゲン化シアン溶液に用いる溶媒としては、以下に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、イソオクタン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ブタノンなどの脂肪族系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、ジエチルエーテル、ジメチルセルソルブ、ジグリム、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、ブromoベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、メチルソルソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶媒、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ系溶媒、酢酸エチル、安息香酸エチルなどのエステル系溶媒、シクロヘキサンなどの炭化水素系溶媒、水溶媒など何れも用いることができ、反応基質に合わせて、1 種類又は 2 種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0046] シアネート化工程に用いられる塩基性化合物としては、特に限定されず、

有機塩基、無機塩基のいずれでも使用可能である。

[0047] 有機塩基としては、特に限定されないが、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー n -ブチルアミン、トリアミルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジエチル- n -ブチルアミン、メチルジ- n -ブチルアミン、メチルエチル- n -ブチルアミン、ドデシルジメチルアミン、トリベンジルアミン、トリエタノールアミン、 N ， N -ジメチルアニリン、 N ， N -ジエチルアニリン、ジフェニルメチルアミン、ピリジン、ジエチルシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、1，4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1，5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等の3級アミンが好ましい。これらの中でも、収率よく目的物が得られることなどから、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー n -ブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンがより好ましく、トリエチルアミンがさらに好ましい。

[0048] 前記有機塩基の使用量は、ヒドロキシ置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して、通常0.1～8モルとすることができ、好ましくは1.0～3.5モル用いる。このような使用量とする場合、未反応のヒドロキシ置換芳香族化合物の残存を効果的に防止でき、シアン酸エステル化合物の収率がより高められる傾向にある。

[0049] 無機塩基としては、特に限定されないが、アルカリ金属の水酸化物が好ましい。アルカリ金属の水酸化物としては、特に限定されないが、例えば、工業的に一般的に用いられる水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられる。安価に入手できる点から、水酸化ナトリウムがより好ましい。

[0050] 前記無機塩基の使用量は、ヒドロキシ置換芳香族化合物のヒドロキシ基1モルに対して、通常1.0～5.0モルとすることができ、好ましくは1.0～3.5モルである。このような使用量とする場合、未反応のヒドロキシ置換芳香族化合物の残存を効果的に防止でき、シアン酸エステル化合物の収率がより高められる傾向にある。

[0051] 塩基性化合物は上述したとおり、溶媒に溶解させた溶液として用いることができる。上記溶媒としては、特に限定されないが、例えば、有機溶媒や水を用いることができる。

[0052] 塩基性化合物溶液に用いる溶媒の使用量としては、ヒドロキシ置換芳香族化合物を塩基性化合物溶液に溶解させる場合、ヒドロキシ置換芳香族化合物 1 質量部に対して、通常 0.1 ～ 100 質量部とすることができ、好ましくは 0.5 ～ 50 質量部である。

ヒドロキシ置換芳香族化合物を塩基性化合物溶液に溶解させない場合、塩基性化合物 1 質量部に対して、通常 0.1 ～ 100 質量部とすることができ、好ましくは 0.25 ～ 50 質量部である。

[0053] 塩基性化合物を溶解させる有機溶媒は、該塩基性化合物が有機塩基の場合に好ましく用いられ、以下に限定されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、ジエチルエーテル、ジメチルセルソルブ、ジグリム、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン、ブロモベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、メチルソルソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶媒、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリドン、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶媒、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル系溶媒、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ系溶媒、酢酸エチル、安息香酸エチルなどのエステル系溶媒、シクロヘキサンなどの炭化水素系溶媒などを塩基性化合物、反応基質及び反応に用いられる溶媒に合わせて適宜選択することができる。これらは 1 種類又は 2 種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0054] 塩基性化合物を溶解させる水は、該塩基性化合物が無機塩基の場合に好ま

しく用いられ、特に限定されず、水道水であっても、蒸留水であっても、脱イオン水であってもよい。効率良く目的とするシアン酸エステル化合物を得る上では、不純物の少ない蒸留水や脱イオン水の使用が好ましい。

[0055] 塩基性化合物溶液に用いる溶媒が水の場合、界面活性剤として触媒量の有機塩基を使用することが反応速度を確保する観点から好ましい。中でも副反応の少ない3級アミンが好ましい。3級アミンとしては、特に限定されず、アルキルアミン、アリールアミン、シクロアルキルアミンの何れでもよく、具体的には、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリアミルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジエチル-*n*-ブチルアミン、メチルジ-*n*-ブチルアミン、メチルエチル-*n*-ブチルアミン、ドデシルジメチルアミン、トリベンジルアミン、トリエタノールアミン、*N*，*N*-ジメチルアニリン、*N*，*N*-ジエチルアニリン、ジフェニルメチルアミン、ピリジン、ジエチルシクロヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、1，4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1，5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネンなどが挙げられる。これらの中でも、水への溶解度、収率よく目的物が得られることなどから、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンがより好ましく、トリエチルアミンがさらに好ましい。

[0056] シアネート化工程に用いられる溶媒の総量としては、ヒドロキシ置換芳香族化合物1質量部に対し、2.5～100質量部となることがヒドロキシ置換芳香族化合物を均一に溶解させ、シアン酸エステル化合物を効率良く製造する観点から好ましい。

[0057] シアネート化工程においては、反応液のpHは特に限定されないが、pHが7未満の状態を保ったまま反応を行うことが好ましい。pHを7未満に抑えることで、イミドカーボネートやシアン酸エステル化合物の重合物等の副生成物の生成が抑制されて、効率的にシアン酸エステル化合物を製造できる傾向にある。反応液のpHが7未満の状態を保つには酸を添加する方法が好

ましく、その方法としてはシアネート化工程直前のハロゲン化シアン溶液に酸を加えておくことや、反応中適宜 pH 計で測定しながら反応系に酸を添加し、pH 7 未満の状態を保つようにすることが好ましい。その際に用いる酸としては、以下に限定されないが、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、燐酸等の無機酸、酢酸、乳酸、プロピオン酸等の有機酸が挙げられる。

[0058] シアネート化工程における反応温度は、イミドカーボネート、シアン酸エステル化合物の重合物、及びジアルキルシアノアミド等の副生物の生成を抑制する観点、反応液の凝結を抑制する観点、及びハロゲン化シアンとして塩化シアンを用いる場合における塩化シアンの揮発を抑制する観点から、通常 $-20 \sim 50^{\circ}\text{C}$ とすることができ、好ましくは $-15 \sim 15^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-10 \sim 10^{\circ}\text{C}$ である。

[0059] シアネート化工程における反応圧力は常圧でも加圧でもよい。必要に応じて、系内に窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスを通気してもよい。

また、反応時間は特に限定されないが、前記接触方法が (A) 及び (B) の場合の注下時間及び (C) の場合の接触時間として 1 分～20 時間が好ましく、3 分～10 時間がより好ましい。更にその後 10 分～10 時間反応温度を保ちながら攪拌させることが好ましい。このような範囲とすることで、目的とするシアン酸エステル化合物がより経済的に、かつ工業的に得られる傾向にある。

[0060] シアネート化工程における、反応の進行度は、液体クロマトグラフィー又は IR スペクトル法等で分析することができる。副生するジシアンやジアルキルシアノアミド等の揮発成分は、ガスクロマトグラフィーで分析することができる。

[0061] 反応終了後は、通常の後処理操作、及び、所望により分離・精製操作を行うことにより、目的とするシアン酸エステル化合物を単離することができる。具体的には、反応液からシアン酸エステル化合物を含む有機溶媒層を分取し、水洗後、濃縮、沈殿化又は晶析、或いは、水洗後、溶媒置換すればよい。洗浄の際には、過剰のアミン類を除去するため、薄い塩酸などの酸性水溶

液を用いる方法も採られる。十分に洗浄された反応液から水分を除去するために、硫酸ナトリウムや硫酸マグネシウムなどの一般的な方法を用いて乾燥操作をすることができる。濃縮及び溶媒置換の際には、シアン酸エステル化合物の重合を抑えるため、減圧下90℃以下の温度に加熱して有機溶媒を留去する。沈殿化又は晶析の際には、溶解度の低い溶媒を用いることができる。例えば、エーテル系の溶剤やヘキサン等の炭化水素系溶剤又はアルコール系溶剤を反応溶液に滴下する、又は逆注下する方法を採ることができる。得られた粗生成物を洗浄するために、反応液の濃縮物や沈殿した結晶をエーテル系の溶剤やヘキサン等の炭化水素系溶剤、又はアルコール系の溶剤で洗浄する方法を採ることができる。反応溶液を濃縮して得られた結晶を再度溶解させた後、再結晶させることもできる。また、晶析する場合は、反応液を単純に濃縮又は冷却して行ってもよい。

[0062] [式(1)で表される化合物の精製方法]

上記式(1)で表される化合物は、更に純度向上、及び残存金属量を低減するために、必要に応じてさらに精製してもよい。また、酸触媒及び助触媒の残存に起因する、リソグラフィー用下層膜形成用組成物の保存安定性の低下や、塩基性触媒の残存に起因する、リソグラフィー用下層膜形成用組成物の感度の低下を低減する観点から、上記触媒の残存量の低減を目的とした精製を行ってもよい。

[0063] 精製は、式(1)で表される化合物が変性しない限り公知の方法により行うことができ、特に限定されないが、例えば、水で洗浄する方法、酸性水溶液で洗浄する方法、塩基性水溶液で洗浄する方法、イオン交換樹脂で処理する方法、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで処理する方法などが挙げられる。これら精製方法は2種以上を組み合わせる行うことが好ましい。酸性水溶液で洗浄する精製方法については後に詳述する。

[0064] 酸性水溶液、塩基性水溶液、イオン交換樹脂及びシリカゲルカラムクロマトグラフィーは、特に限定されず、除去すべき金属、酸性化合物及び／又は塩基性化合物の量や種類、精製する式(1)で表される化合物の種類などに

応じて、最適なものを適宜選択することが可能である。例えば、酸性水溶液として、濃度が0.01～10mol/Lの塩酸、硝酸、酢酸水溶液、塩基性水溶液として、濃度が0.01～10mol/Lのアンモニア水溶液、イオン交換樹脂として、カチオン交換樹脂、例えばオルガノ製Amberlyst 15J-HG Dryなどが挙げられる。

[0065] 上記精製後に乾燥を行ってもよい。乾燥は公知の方法により行うことができ、特に限定されないが、式(1)で表される化合物が変性しない条件で真空乾燥、熱風乾燥する方法などが挙げられる。

[0066] [酸性水溶液で洗浄する精製方法]

上記式(1)で表される化合物について酸性水溶液で洗浄して精製する方法としては、特に限定されないが、例えば、次に述べる方法が挙げられる。

まず、式(1)で表される化合物を水と任意に混和しない有機溶媒に溶解させ、次いでその溶液を酸性水溶液と接触させて抽出処理を行うことにより、該化合物と有機溶媒を含む溶液(B)に含まれる金属分を水相に移行させたのち、有機相と水相を分離する工程を含む方法により、式(1)で表される化合物を精製することができる。該精製により、本実施形態のリソグラフィ用下層膜形成用組成物の種々の金属の含有量が低減する傾向にある。

[0067] 水と任意に混和しない上記有機溶媒としては、特に限定されないが、半導体製造プロセスに安全に適用できる有機溶媒が好ましい。使用する有機溶媒の量は、使用する該化合物に対して、通常1～100質量倍程度使用される。

[0068] 使用される有機溶媒の具体例としては、以下に限定されないが、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル等のエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、2-ペンタノン等のケトン類、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ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGME

A)、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルアセテート類、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等が挙げられる。これらの中でも、トルエン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル等が好ましく、特にシクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましい。これらの有機溶媒はそれぞれ単独で用いることもできるし、また2種以上を混合して用いることもできる。

[0069] 上記酸性の水溶液としては、一般に知られる有機、無機系化合物を水に溶解させた水溶液の中から適宜選択される。上記酸性の水溶液の具体例としては、以下に限定されないが、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の鉱酸を水に溶解させた水溶液、又は、酢酸、プロピオン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、メタンスルホン酸、フェノールスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸を水に溶解させた水溶液が挙げられる。これら酸性の水溶液は、それぞれ単独で用いることもできるし、また2種以上を組み合わせ用いることもできる。これら酸性の水溶液の中でも、硫酸、硝酸、及び酢酸、蔞酸、酒石酸、クエン酸等のカルボン酸の水溶液が好ましく、硫酸、蔞酸、酒石酸、クエン酸の水溶液がより好ましく、蔞酸の水溶液がさらに好ましい。蔞酸、酒石酸、クエン酸等の多価カルボン酸は金属イオンに配位し、キレート効果が生じるために、より金属を除去できると考えられる。また、ここで用いる水は、本実施形態の目的に沿って、金属含有量の少ないものが好ましく、例えば、イオン交換水等が好ましい。

[0070] 上記酸性の水溶液のpHは特に限定されないが、使用する化合物又は樹脂への影響を考慮し、水溶液の酸性度を調整することが好ましい。通常、pH範囲は0～5程度であり、好ましくはpH0～3程度である。

[0071] 上記酸性の水溶液の使用量は特に限定されないが、金属除去のための抽出

回数を低減する観点、及び全体の液量を考慮して操作性を確保する観点から、当該使用量を調整することが好ましい。水溶液の使用量は、通常、使用する化合物又は樹脂の溶液に対して10～200質量%であり、好ましくは20～100質量%である。

[0072] 式(1)で表される化合物及び水と任意に混和しない有機溶媒を含む溶液(B)と、上記酸性の水溶液と、を接触させることにより金属分を抽出することが好ましい。

[0073] 上記抽出処理を行う際の温度は通常20～90℃であり、好ましくは30～80℃の範囲である。抽出操作は、例えば、攪拌等により、よく混合させたあと、静置することにより行われる。これにより、使用する該化合物と有機溶媒を含む溶液に含まれていた金属分が水相に移行する。また本操作により、溶液の酸性度が低下し、使用する該化合物の変質が抑制される傾向にある。

[0074] 抽出処理後、使用する該化合物及び有機溶媒を含む溶液相と、水相とに分離させ、デカンテーション等により有機溶媒を含む溶液を回収することが好ましい。静置する時間は特に限定されないが、有機溶媒を含む溶液相と水相との分離をより良好にする観点から、当該静置する時間を調整することが好ましい。通常、静置する時間は1分以上であり、好ましくは10分以上であり、より好ましくは30分以上である。また、抽出処理は1回だけでもかまわないが、混合、静置、分離という操作を複数回繰り返して行うのも有効である。

[0075] 酸性の水溶液を用いてこのような抽出処理を行った場合は、当該処理を行った後に、該水溶液から抽出され、回収された有機溶媒を含む溶液を、さらに水による抽出処理に供することが好ましい。かかる水による抽出操作は、例えば、攪拌等により、よく混合させたあと、静置することにより行われる。そして得られる溶液は、化合物と有機溶媒とを含む溶液相と、水相とに分離するため、デカンテーション等により溶液相を回収する。また、ここで用いる水は、本実施形態の目的に沿って、金属含有量の少ないもの、例えばイ

オン交換水等であることが好ましい。抽出処理は1回だけでもかまわないが、混合、静置、分離という操作を複数回繰り返して行うのも有効である。また、抽出処理における両者の使用割合や、温度、時間等の条件は特に限定されないが、先の酸性の水溶液との接触処理の場合と同様で構わない。

[0076] こうして得られた、該化合物と有機溶媒とを含む溶液に混入しうる水分は減圧蒸留等の操作を施すことにより容易に除去できる。また、必要により有機溶媒を加え、化合物の濃度を任意の濃度に調整することができる。

[0077] 得られた有機溶媒を含む溶液から、該化合物を単離する方法としては、特に限定されないが、例えば、減圧除去、再沈殿による分離、及びそれらの組み合わせ等、公知の方法で行うことができる。必要に応じて、濃縮操作、ろ過操作、遠心分離操作、乾燥操作等の公知の処理をさらに行うことができる。

[0078] [溶媒成分 (S)]

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物に用いる溶媒（溶媒成分 (S)）としては、少なくとも式 (1) で表される化合物が溶解するものであれば、公知のものを適宜用いることができる。溶媒成分 (S) の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のセロソルブ系溶媒；乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、ヒドロキシイソ酪酸メチル等のエステル系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール系溶媒；トルエン、キシレン、アニソール等の芳香族系炭化水素等が挙げられるが、これらに特に限定されない。これらの溶媒は、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0079] 上記溶媒の中で、安全性の点から、シクロヘキサノン、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、ヒドロキシイソ酪酸メチル、アニソールが好ましい。

[0080] 溶媒成分（S）の含有量は、特に限定されないが、溶解性及び製膜上の観点から、溶媒成分（S）以外の成分（A）（すなわち、式（1）で表される化合物を含む成分）100質量部に対して、25～9,900質量部であることが好ましく、より好ましくは150～4,900質量部であり、さらに好ましくは400～4,900質量部である。

[0081] [架橋剤、酸発生剤、その他の成分]

本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、上記式（1）で表される化合物及び溶媒成分（S）以外に、必要に応じて、架橋剤、酸発生剤、その他の成分を含んでいてもよい。以下、これらの任意成分について説明する。

[0082] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物において、インターミキシングを抑制する等の観点から、成分（A）が架橋剤を含有することが好ましい。本実施形態で使用可能な架橋剤の具体例としては、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物、エポキシ化合物、チオエポキシ化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物、アルケニルエーテル基などの2重結合を含む化合物であって、メチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基を置換基（架橋性基）として有するものなどが挙げられるが、これらに特に限定されない。なお、これらの架橋剤は、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。また、これらは添加剤として用いてもよい。なお、上記架橋性基を式（1）で表される化合物にペンダント基として導入してもよい。また、ヒドロキシ基を含む化合物も架橋剤として用いることができる。

[0083] メラミン化合物の具体例としては、以下に限定されないが、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの1～6個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサ

メチロールメラミンのメチロール基の1～6個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。エポキシ化合物の具体例としては、以下に限定されないが、トリス（2，3-エポキシプロピル）イソシアヌレート、トリメチロールメタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリエチロールエタントリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

[0084] グアナミン化合物の具体例としては、以下に限定されないが、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～4個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。グリコールウリル化合物の具体例としては、以下に限定されないが、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～4個がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～4個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物などが挙げられる。ウレア化合物の具体例としては、以下に限定されないが、テトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1～4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物又はその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。

[0085] アルケニルエーテル基を含む化合物の具体例としては、以下に限定されないが、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1，2-プロパンジオールジビニルエーテル、1，4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1，4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル

、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルなどが挙げられる。

[0086] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物において、架橋剤の含有量は、特に限定されないが、上記式(1)で表される化合物100質量部に対して、0～50質量部であることが好ましく、より好ましくは0～40質量部である。上記の好ましい範囲にすることで、レジスト層とのミキシング現象の発生が抑制される傾向にあり、また、反射防止効果が高められ、架橋後の膜形成性が高められる傾向にある。

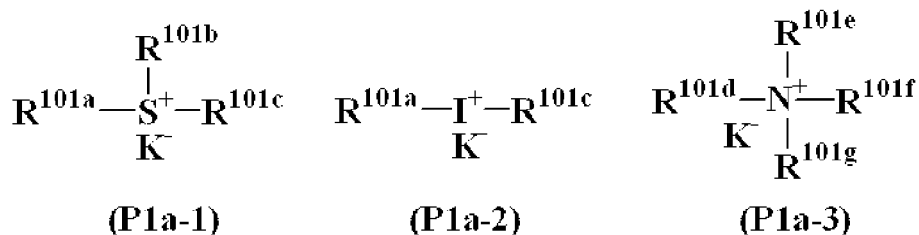
[0087] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物においては、熱による架橋反応をさらに促進させるなどの観点から、成分(A)が酸発生剤を含有することが好ましい。酸発生剤としては、熱分解によって酸を発生するもの、光照射によって酸を発生するものなどが知られているが、いずれのものも使用することができる。

[0088] 酸発生剤としては、

- 1) 下記一般式(P1a-1)、(P1a-2)、(P1a-3)又は(P1b)のオニウム塩、
- 2) 下記一般式(P2)のジアゾメタン誘導体、
- 3) 下記一般式(P3)のグリオキシム誘導体、
- 4) 下記一般式(P4)のビススルホン誘導体、
- 5) 下記一般式(P5)のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、
- 6) β -ケトスルホン酸誘導体、
- 7) ジスルホン誘導体、
- 8) ニトロベンジルスルホネート誘導体、
- 9) スルホン酸エステル誘導体

等が挙げられるが、これらに限定されない。なお、これらの酸発生剤は、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0089] [化16]



(上記式中、 R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ独立して炭素数1～12の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基；炭素数6～20のアリール基；又は炭素数7～12のアラルキル基若しくはアリールオキソアルキル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、 R^{101b} と R^{101c} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R^{101b} 、 R^{101c} はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキレン基を示す。 K^- は非求核性対向イオンを表す。 R^{101d} 、 R^{101e} 、 R^{101f} 、 R^{101g} は、それぞれ独立して R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} に水素原子を加えて示される。 R^{101d} と R^{101e} 、 R^{101d} と R^{101e} と R^{101f} とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 R^{101d} と R^{101e} 及び R^{101d} と R^{101e} と R^{101f} は炭素数3～10のアルキレン基を示し、又は、式中の窒素原子を環の中に有する複素芳香族環を示す。)

[0090] 上記の R^{101a} 、 R^{101b} 、 R^{101c} 、 R^{101d} 、 R^{101e} 、 R^{101f} 、 R^{101g} は互いに同一であっても異なってもよい。具体的には、アルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、

2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等や、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。オキソアルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、2-オキソ-4-シクロヘキセニル基、2-オキソ-4-プロペニル基等が挙げられる。アリール基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニル基、ナフチル基等や、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基；2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基；メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基；メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基；ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基；ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。

アラルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。

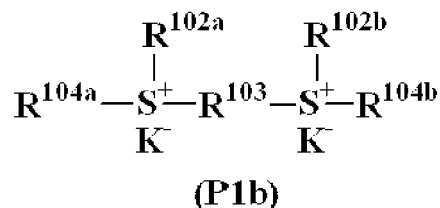
K⁻の非求核性対向イオンとしては、以下に限定されないが、例えば、塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン；トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート；トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート；メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネート等が挙げられる。

[0091] また、 R^{101d} 、 R^{101e} 、 R^{101f} 、 R^{101g} が式中の窒素原子を環の中に有する複素芳香族環である場合、その複素芳香族環としては、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-（1-ブチルペンチル）ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-（1-エチルプロピル）ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

[0092] 上記式（P1a-1）と式（P1a-2）のオニウム塩は、光酸発生剤及び熱酸発生剤としての機能を有する。上記式（P1a-3）のオニウム塩は、熱酸発生剤としての機能を有する。

[0093]

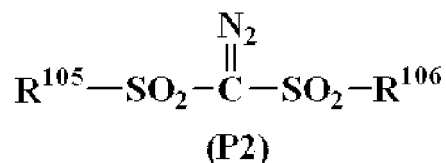
[化17]



(式 (P 1 b) 中、 R^{102a} 、 R^{102b} はそれぞれ独立して炭素数 1 ～ 8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{103} は炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 R^{104a} 、 R^{104b} はそれぞれ独立して炭素数 3 ～ 7 の 2-オキソアルキル基を示す。 K^- は非求核性対向イオンを表す。)

[0094] 上記 R^{102a} 、 R^{102b} の具体例としては、以下に限定されないが、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。 R^{103} の具体例としては、以下に限定されないが、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 4-シクロオクチレン基、1, 4-シクロヘキサンジメチレン基等が挙げられる。 R^{104a} 、 R^{104b} の具体例としては、以下に限定されないが、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。 K^- は式 (P 1 a-1)、(P 1 a-2) 及び (P 1 a-3) で説明したものと同様のものを挙げることができる。

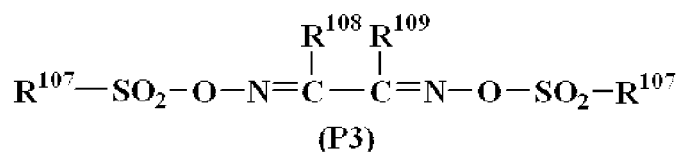
[0095] [化18]



[0096] 上記式（P 2）中、 R^{105} 、 R^{106} はそれぞれ独立して炭素数 1 ～ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数 7 ～ 12 のアラルキル基を示す。

[0097] R^{105} 、 R^{106} のアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、トリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基；2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基等が挙げられる。ハロゲン化アリール基としては、以下に限定されないが、例えば、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

[0098] [化19]

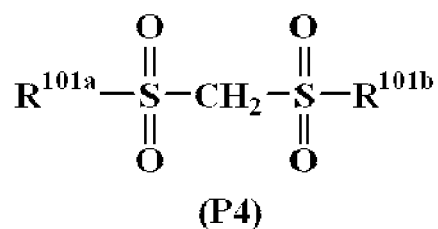


[0099] 上記式（P 3）中、 R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} はそれぞれ独立して炭素数 1 ～ 12 の

直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基；炭素数6～20のアリール基若しくはハロゲン化アリール基；又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。R¹⁰⁸、R¹⁰⁹は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

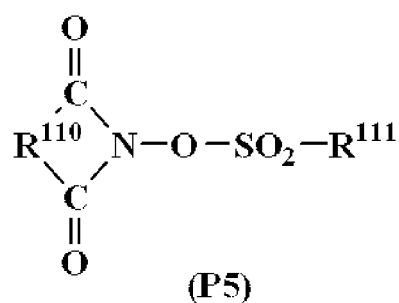
[0100] R¹⁰⁷、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹のアルキレン基としては、以下に限定されないが、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

[0101] [化20]



[0102] 上記式（P4）中、R^{101a}、R^{101b}は上記と同様である。

[0103] [化21]



[0104] 上記式（P5）中、R¹¹⁰は炭素数6～10のアリーレン基、炭素数1～6のアルキレン基又は炭素数2～6のアルケニレン基を示す。これらの基の水素原子の一部又は全部は、さらに炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換さ

れていてもよい。R¹¹¹は炭素数1～8の直鎖状、分岐状若しくは置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示す。これらの基の水素原子の一部又は全部は、さらに炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。R¹¹¹は炭素数1～8の直鎖状、分岐状若しくは置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示す。これらの基の水素原子の一部又は全部は、さらに炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基；炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基；炭素数3～5のヘテロ芳香族基；又は塩素原子、フッ素原子で置換されていてもよい。

[0105] ここで、R¹¹⁰のアリーレン基としては、以下に限定されないが、例えば、1, 2-フェニレン基、1, 8-ナフチレン基等が挙げられる。アルキレン基としては、以下に限定されないが、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、フェニルエチレン基、ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が挙げられる。アルケニレン基としては、以下に限定されないが、例えば、1, 2-ビニレン基、1-フェニル-1, 2-ビニレン基、5-ノルボルネン-2, 3-ジイル基等が挙げられる。R¹¹¹のアルキル基としては、R^{101a}～R^{101c}と同様のものが挙げられる。アルケニル基としては、以下に限定されないが、例えば、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプレニル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が挙げられる。アルコキシアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエ

チル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

[0106] なお、さらに置換されていてもよい炭素数 1～4 のアルキル基としては、以下に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。炭素数 1～4 のアルコキシ基としては、以下に限定されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられる。炭素数 1～4 のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、以下に限定されないが、例えば、フェニル基、トリル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*p*-アセチルフェニル基、*p*-ニトロフェニル基等が挙げられる。炭素数 3～5 のヘテロ芳香族基としては、以下に限定されないが、例えば、ピリジル基、フリル基等が挙げられる。

[0107] 酸発生剤の具体例としては、以下に限定されないが、トリフルオロメタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリエチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸ピリジニウム、カンファースルホン酸トリエチルアンモニウム、カンファースルホン酸ピリジニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラ*n*-ブチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラフェニルアンモニウム、*p*-トルエンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオ

ロメタンスルホン酸（p-tert-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス（p-tert-ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス（p-tert-ブトキシフェニル）スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸（p-tert-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス（p-tert-ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス（p-tert-ブトキシフェニル）スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキシシクロヘキシル）スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキシシクロヘキシル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキシシクロヘキシル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（2-ノルボニル）メチル（2-オキシシクロヘキシル）スルホニウム、エチレンビス〔メチル（2-オキシシクロペンチル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート〕、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩；ビス（ベンゼンスルホニル）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（キシレンスルホニル）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（シクロペンチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（sec-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビ

ス（*n*-プロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*tert*-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*n*-アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソアミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*sec*-アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*tert*-アミルスルホニル）ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-（*tert*-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-（*tert*-アミルスルホニル）ジアゾメタン、1-*tert*-アミルスルホニル-1-（*tert*-ブチルスルホニル）ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体；ビス-（*p*-トルエンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-（*p*-トルエンスルホニル）- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-（*p*-トルエンスルホニル）- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-（*p*-トルエンスルホニル）-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-（*p*-トルエンスルホニル）-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-（*n*-ブタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-（*n*-ブタンスルホニル）- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-（*n*-ブタンスルホニル）- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-（*n*-ブタンスルホニル）-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-（*n*-ブタンスルホニル）-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-（メタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-（トリフルオロメタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-（1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-（*tert*-ブタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-（パーフルオロオクタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-（シクロヘキサンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-（ベンゼンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-（*p*-フルオロベンゼンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-（*p-tert*-ブチルベンゼンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-（キシレンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-（カンフ

ァースルホニル) - α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体 ;
ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、
ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピル
スルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス-p-トルエ
ンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導
体 ; 2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロ
パン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロ
パン等の β -ケツスルホン誘導体 ; ジフェニルジスルホン誘導体、ジシクロ
ヘキシルジスルホン誘導体等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸
2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2, 4-ジニトロベン
ジル等のニトロベンジルスルホネツ誘導体 ; 1, 2, 3-トリス(メタン
スルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(トリフルオロメタンス
ルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(p-トルエンスルホニル
オキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体 ; N-ヒドロキシスクシン
イミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフル
オロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドエタンスル
ホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エ
ステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、
N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒド
ロキシスクシンイミド1-オクタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシス
クシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイ
ミドp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイ
ミド2-クロロエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド
ベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-2, 4, 6-
トリメチルベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド
1-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-ナ
フタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルスクシンイミ
ドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸

エステル、N-ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドp-トルエンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等が挙げられる。

これらのなかでも、特に、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、1,2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩；ビス(ベンゼンスルホニル)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(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビ

ス（イソブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（sec-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-プロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体；ビス-（p-トルエンシルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-（n-ブタンシルホニル）- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン等のビスシルホン誘導体；N-ヒドロキシスクシンイミドメタンシルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンシルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンシルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンシルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンシルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンシルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンシルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンシルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のシルホン酸エステル誘導体等が好ましく用いられる。

[0108] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物において、酸発生剤の含有量は、特に限定されないが、上記式（1）で表される化合物100質量部に対して、0～50質量部であることが好ましく、より好ましくは0～40質量部である。上記の好ましい範囲にすることで、架橋反応が高められる傾向にあり、また、レジスト層とのミキシング現象の発生が抑制される傾向にある。

[0109] さらに、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物においては、保存安定性を向上させる等の観点から、成分（A）が塩基性化合物を含有することが好ましい。

[0110] 塩基性化合物は、酸発生剤より微量に発生した酸が架橋反応を進行させるのを防ぐための、酸に対するクエンチャーの役割を果たす。このような塩基性化合物としては、例えば、第一級、第二級又は第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含

窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0111] 具体的には、第一級の脂肪族アミン類の具体例としては、以下に限定されないが、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が挙げられる。第二級の脂肪族アミン類の具体例としては、以下に限定されないが、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N,N*-ジメチルメチレンジアミン、*N,N*-ジメチルエチレンジアミン、*N,N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が挙げられる。第三級の脂肪族アミン類の具体例としては、以下に限定されないが、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、*N,N,N'*, *N'*-テトラメチルメチレンジアミン、*N,N,N'*, *N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N,N,N'*, *N'*-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が挙げられる。

[0112] また、混成アミン類の具体例としては、以下に限定されないが、ジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が挙げられる。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、以下に限定されないが、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-（1-ブチルペンチル）ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-（1-エチルプロピル）ピリジン、アミノピリジン、ジメチ

ルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が挙げられる。

- [0113] さらに、カルボキシ基を有する含窒素化合物の具体例としては、以下に限定されないが、アミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジナー2-カルボン酸、メトキシアラニン)等が挙げられる。スルホニル基を有する含窒素化合物の具体例としては、以下に限定されないが、3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が挙げられる。水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物の具体例としては、以下に限定されないが、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジン

エタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノー1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノー1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が挙げられる。アミド誘導体の具体例としては、以下に限定されないが、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が挙げられる。イミド誘導体の具体例としては、以下に限定されないが、フタルイミド、スクシンイミド、マレイミド等が挙げられる。

[0114] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物において、塩基性化合物の含有量は、特に限定されないが、上記式(1)で表される化合物100質量部に対して、0~2質量部であることが好ましく、より好ましくは0~1質量部である。上記の好ましい範囲にすることで、架橋反応を過度に損なうことなく保存安定性が高められる傾向にある。

[0115] また、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、熱硬化性の付与や吸光度をコントロールする目的で、他の樹脂及び／又は化合物を含有していてもよい。このような他の樹脂及び／又は化合物としては、ナフトール樹脂、キシレン樹脂ナフトール変性樹脂、ナフタレン樹脂のフェノール変性樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ジシクロペンタジエン樹脂、(メタ)アクリレート、ジメタクリレート、トリメタクリレート、テトラメタクリレート、ビニルナフタレン、ポリアセナフチレンなどのナフタレン環、フェナントレンキノン、フルオレンなどのビフェニル環、チオフェン、インデンなどのヘテロ原子を有する複素環を含む樹脂や芳香族環を含まない樹脂；ロジン系樹脂、シクロデキストリン、アダマンタン(ポリ)オール、トリシクロデカン(ポリ)オール及びそれらの誘導体等の脂環構造を含む樹脂又は化合物

等が挙げられるが、これらに特に限定されない。さらに、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、公知の添加剤を含有していてもよい。公知の添加剤としては、以下に限定されないが、例えば、紫外線吸収剤、界面活性剤、着色剤、ノニオン系界面活性剤が挙げられる。

[0116] [リソグラフィー用下層膜及びパターンの形成方法]

本実施形態のリソグラフィー用下層膜は、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて形成される。

[0117] また、本実施形態のレジストパターン形成方法は、基板上に、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて下層膜を形成する工程（A-1）と、前記下層膜上に、少なくとも1層のフォトレジスト層を形成する工程（A-2）と、前記第2の形成工程の後、前記フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像を行う工程（A-3）と、を有する。

[0118] さらに、本実施形態の回路パターン形成方法は、基板上に、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて下層膜を形成する工程（B-1）と、前記下層膜上に、珪素原子を含有するレジスト中間層膜材料を用いて中間層膜を形成する工程（B-2）と、前記中間層膜上に、少なくとも1層のフォトレジスト層を形成する工程（B-3）と、前記工程（B-3）の後、前記フォトレジスト層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程（B-4）と、前記工程（B-4）の後、前記レジストパターンをマスクとして前記中間層膜をエッチングし、得られた中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記下層膜をエッチングし、得られた下層膜パターンをエッチングマスクとして基板をエッチングすることで基板にパターンを形成する工程（B-5）と、を有する。

[0119] 本実施形態のリソグラフィー用下層膜は、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物から形成されるものであれば、その形成方法は特に限定されず、公知の手法を適用することができる。例えば、本実施形態のリソグラフィー用下層膜形成用組成物をスピコートやスクリーン印刷等の公知の塗布法或いは印刷法などで基板上に付与した後、有機溶媒を揮発させるなど

して除去することで、下層膜を形成することができる。

[0120] 下層膜の形成時には、上層レジストとのミキシング現象の発生を抑制するとともに架橋反応を促進させるために、ベークをすることが好ましい。この場合、ベーク温度は、特に限定されないが、80～450℃の範囲内であることが好ましく、より好ましくは200～400℃である。また、ベーク時間も、特に限定されないが、10～300秒の範囲内であることが好ましい。なお、下層膜の厚さは、要求性能に応じて適宜選定することができ、特に限定されないが、通常、30～20,000nm程度であることが好ましく、より好ましくは50～15,000nmである。

[0121] 基板上に下層膜を作製した後、2層プロセスの場合はその上に珪素含有レジスト層、或いは通常の炭化水素からなる単層レジスト、3層プロセスの場合はその上に珪素含有中間層、さらにその上に珪素を含まない単層レジスト層を作製することが好ましい。この場合、このレジスト層を形成するためのフォトリソ材料としては公知のものを使用することができる。

[0122] 2層プロセス用の珪素含有レジスト材料としては、酸素ガスエッチング耐性の観点から、ベースポリマーとしてポリシルセスキオキサン誘導体又はビニルシラン誘導体等の珪素原子含有ポリマーを使用し、さらに有機溶媒、酸発生剤、必要により塩基性化合物等を含むポジ型のフォトリソ材料が好ましく用いられる。ここで珪素原子含有ポリマーとしては、この種のレジスト材料において用いられている公知のポリマーを使用することができる。

[0123] 3層プロセス用の珪素含有中間層としてはポリシルセスキオキサンベースの中間層が好ましく用いられる。中間層に反射防止膜として効果を持たせることによって、効果的に反射を抑えることができる傾向にある。例えば、193nm露光用プロセスにおいて、下層膜として芳香族基を多く含み基板エッチング耐性が高い材料を用いると、k値が高くなり、基板反射が高くなる傾向にあるが、中間層で反射を抑えることによって、基板反射を0.5%以下にすることができる。このような反射防止効果がある中間層としては、以下に限定されないが、193nm露光用としてはフェニル基又は珪素－珪素

結合を有する吸光基を導入された、酸或いは熱で架橋するポリシルセスキオキサンが好ましく用いられる。

[0124] また、Chemical Vapour Deposition (CVD) 法で形成した中間層を用いることもできる。CVD法で作製した反射防止膜としての効果が高い中間層としては、以下に限定されないが、例えば、SiON膜が知られている。一般的には、CVD法よりスピンコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスによる中間層の形成の方が、簡便でコスト的なメリットがある。なお、3層プロセスにおける上層レジストは、ポジ型でもネガ型でもどちらでもよく、また、通常用いられている単層レジストと同じものを用いることができる。

[0125] さらに、本実施形態の下層膜は、通常の単層レジスト用の反射防止膜或いはパターン倒れ抑制のための下地材として用いることもできる。本実施形態の下層膜は、下地加工のためのエッチング耐性に優れるため、下地加工のためのハードマスクとしての機能も期待できる。

[0126] 上記フォトリソ材料によりレジスト層を形成する場合においては、上記下層膜を形成する場合と同様に、スピンコート法やスクリーン印刷等の湿式プロセスが好ましく用いられる。また、レジスト材料をスピンコート法などで塗布した後、通常、プリベークが行われるが、このプリベークは、80～180℃で10～300秒の範囲で行うことが好ましい。その後、常法にしたがい、露光を行い、ポストエクスポージャーベーク（PEB）、現像を行うことで、レジストパターンを得ることができる。なお、レジスト膜の厚さは特に限定されないが、一般的には、30～500nmが好ましく、より好ましくは50～400nmである。

[0127] また、露光光は、使用するフォトリソ材料に応じて適宜選択して用いればよい。一般的には、波長300nm以下の高エネルギー線、具体的には248nm、193nm、157nmのエキシマレーザー、3～20nmの軟X線、電子ビーム、X線等を挙げることができる。

[0128] 上記の方法により形成されるレジストパターンは、本実施形態の下層膜に

よってパターン倒れが抑制されたものとなる。そのため、本実施形態の下層膜を用いることで、より微細なパターンを得ることができ、また、そのレジストパターンを得るために必要な露光量を低下させ得る。

[0129] 次に、得られたレジストパターンをマスクにしてエッチングを行う。2層プロセスにおける下層膜のエッチングとしては、ガスエッチングが好ましく用いられる。ガスエッチングとしては、酸素ガスを用いたエッチングが好適である。酸素ガスに加えて、He、Arなどの不活性ガスや、CO、CO₂、NH₃、SO₂、N₂、NO₂、H₂ガスを加えることも可能である。また、酸素ガスを用いずに、CO、CO₂、NH₃、N₂、NO₂、H₂ガスだけでガスエッチングを行うこともできる。特に後者のガスは、パターン側壁のアンダーカット防止のための側壁保護のために好ましく用いられる。

[0130] 一方、3層プロセスにおける中間層のエッチングにおいても、ガスエッチングが好ましく用いられる。ガスエッチングとしては、上記の2層プロセスにおいて説明したものと同様のものが適用可能である。とりわけ、3層プロセスにおける中間層の加工は、フロン系のガスを用いてレジストパターンをマスクにして行うことが好ましい。その後、上述したように中間層パターンをマスクにして、例えば酸素ガスエッチングを行うことで、下層膜の加工を行うことができる。

[0131] ここで中間層として、無機ハードマスク中間層膜を形成する場合は、CVD法やALD法等で、珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素酸化窒化膜（SiON膜）が形成される。窒化膜の形成方法としては、以下に限定されないが、例えば、特開2002-334869号公報（特許文献6）、WO2004/066377（特許文献7）に記載された方法を用いることができる。このような中間層膜の上に直接フォトレジスト膜を形成することができるが、中間層膜の上に有機反射防止膜（BARC）をスピコートで形成して、その上にフォトレジスト膜を形成してもよい。

[0132] 中間層として、ポリシルセスキオキサンベースの中間層も好ましく用いられる。レジスト中間層膜に反射防止膜として効果を持たせることによって、

効果的に反射を抑えることができる傾向にある。ポリシルセスキオキサンベースの中間層の具体的な材料については、以下に限定されないが、例えば、特開2007-226170号（特許文献8）、特開2007-226204号（特許文献9）に記載されたものを用いることができる。

[0133] また、次の基板のエッチングも、常法によって行うことができ、例えば、基板が SiO_2 、 SiN であればフロン系ガスを主体としたエッチング、 p-Si や Al 、 W では塩素系、臭素系ガスを主体としたエッチングを行うことができる。基板をフロン系ガスでエッチングする場合、2層レジストプロセスの珪素含有レジストと3層プロセスの珪素含有中間層は、基板加工と同時に剥離される。一方、塩素系或いは臭素系ガスで基板をエッチングした場合は、珪素含有レジスト層又は珪素含有中間層の剥離が別途行われ、一般的には、基板加工後にフロン系ガスによるドライエッチング剥離が行われる。

[0134] 本実施形態の下層膜は、これら基板のエッチング耐性に優れる特徴がある。なお、基板は、公知のものを適宜選択して使用することができ、特に限定されないが、 Si 、 $\alpha\text{-Si}$ 、 p-Si 、 SiO_2 、 SiN 、 SiON 、 W 、 TiN 、 Al 等が挙げられる。また、基板は、基材（支持体）上に被加工膜（被加工基板）を有する積層体であってもよい。このような被加工膜としては、 Si 、 SiO_2 、 SiON 、 SiN 、 p-Si 、 $\alpha\text{-Si}$ 、 W 、 W-Si 、 Al 、 Cu 、 Al-Si 等種々のLow-k膜及びそのストッパー膜等が挙げられ、通常、基材（支持体）とは異なる材質のものが用いられる。なお、加工対象となる基板或いは被加工膜の厚さは、特に限定されないが、通常、50～10,000nm程度であることが好ましく、より好ましくは75～5,000nmである。

実施例

[0135] 以下、本実施形態を合成例及び実施例によりさらに詳細に説明するが、本実施形態は、これらの例によって何ら限定されるものではない。

[0136] [炭素濃度及び酸素濃度]

有機元素分析により炭素濃度及び酸素濃度（質量%）を測定した。

装置：CHNコーダーMT-6（ヤナコ分析工業(株)製）

[分子量]

LC-MS分析により、Water社製Acquity UPLC/MA
LDI-Synapt HDMSを用いて測定した。

[ポリスチレン換算分子量]

ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）分析により、ポリスチレン換算の
重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）を求め、分散度（Mw/Mn）
を求めた。

装置：Shodex GPC-101型（昭和電工(株)製）

カラム：KF-80M×3

溶離液：THF 1mL/min

温度：40℃

[熱分解温度（Tg）]

エスアイアイ・ナノテクノロジー社製EXSTAR6000TG-DTA
装置を使用し、試料約5mgをアルミニウム製非密封容器に入れ、窒素ガス
（30mL/min）気流中昇温速度10℃/minで500℃まで昇温し
た。その際、ベースラインに減少部分が現れる温度を熱分解温度（Tg）と
した。

[溶解度]

23℃にて、化合物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ
ート（PGMEA）に対する溶解量を測定し、その結果を以下の基準で評価し
た。

評価A：10質量%以上

評価B：10質量%未満

[0137]（合成例1）1-ナフトールアラルキル型シアン酸エステル化合物（以下、
SNCNと略記する。）の合成

1-ナフトールアラルキル樹脂（新日鉄住金化学株式会社製）300g（
ヒドロキシ基換算1.28mol）及びトリエチルアミン194.6g（1

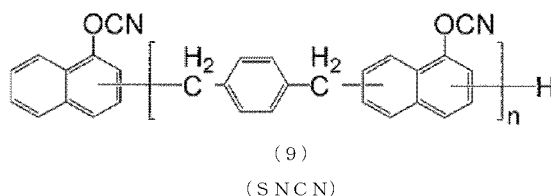
、 92 mol ）（ヒドロキシ基1モルに対して1.5モル）をジクロロメタン 1800 g に溶解させ、これを溶液1とした。

塩化シアン 125.9 g （ 2.05 mol ）（ヒドロキシ基1モルに対して1.6モル）、ジクロロメタン 293.8 g 、36%塩酸 194.5 g （ 1.92 mol ）（ヒドロキシ基1モルに対して1.5モル）、水 1205.9 g を混合し、この混合液を攪拌下で液温 $-2\sim-0.5^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、当該混合液に対し、溶液1を30分かけて注下した。溶液1の注下が終了した後、同温度にて30分攪拌した後、トリエチルアミン 65 g （ 0.64 mol ）（ヒドロキシ基1モルに対して0.5モル）をジクロロメタン 65 g に溶解させた溶液（溶液2）を10分かけて注下した。溶液2の注下が終了した後、同温度にて30分攪拌して反応を完結させた。

その後反応液を静置して有機相と水相を分離した。得られた有機相を水 1300 g で5回洗浄した。水洗5回目の廃水の電気伝導度が $5\text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ であったことから、水による洗浄により、所定のイオン性化合物を十分に除去できたことを確認した。水洗後の有機相を減圧下で濃縮し、最終的に 90°C で1時間濃縮乾固させて、式（9）で表されるシアン酸エステル化合物SNCN（橙色粘性物）を 331 g 得た。

[0138] 得られたシアン酸エステル化合物SNCNは、 $M_n:350$ 、 $M_w:600$ 、 $M_w/M_n:1.71$ であった。また、炭素濃度は82.2質量%、酸素濃度は7.1質量%、窒素濃度は5.3質量%であった。SNCNのIRスペクトルは 2250 cm^{-1} （シアン酸エステル基）の吸収を示し、且つ、ヒドロキシ基の吸収は示さなかった。

[0139] [化22]



[0140] 熱重量測定 (TG) の結果、得られた化合物 (SNCN) の 10% 熱減量温度は 400℃ 以上であった。そのため、高い耐熱性を有し、高温ベークへの適用が可能であるものと評価された。

PGMEA への溶解性を評価した結果、10 質量% 以上 (評価 A) であり、化合物 (SNCN) は優れた溶解性を有するものと評価された。そのため、化合物 (SNCN) は溶液状態で高い保存安定性を有し、半導体微細加工プロセスで広く用いられるエッジビートリンス液 (PGME/PGMEA 混合液) にも十分に適用できるものと評価された。

[0141] (製造例 1)

ジムロート冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた、底抜きが可能な内容積 10 L の四つ口フラスコを準備した。この四つ口フラスコに、窒素気流中、1, 5-ジメチルナフタレン 1.09 kg (7 mol、三菱ガス化学 (株) 製)、40 質量% ホルマリン水溶液 2.1 kg (ホルムアルデヒドとして 28 mol、三菱ガス化学 (株) 製) 及び 98 質量% 硫酸 (関東化学 (株) 製) 0.97 mL を仕込み、常圧下、100℃ で還流させながら 7 時間反応させた。その後、希釈溶媒としてエチルベンゼン (和光純薬工業 (株) 製試薬特級) 1.8 kg を反応液に加え、静置後、下相の水相を除去した。さらに、中和及び水洗を行い、エチルベンゼン及び未反応の 1, 5-ジメチルナフタレンを減圧下で留去することにより、淡褐色固体のジメチルナフタレンホルムアルデヒド樹脂 1.25 kg を得た。

得られたジメチルナフタレンホルムアルデヒド樹脂の分子量は、 M_n : 562、 M_w : 1168、 M_w/M_n : 2.08 であった。また、炭素濃度は 84.2 質量%、酸素濃度は 8.3 質量% であった。

[0142] 続いて、ジムロート冷却管、温度計及び攪拌翼を備えた内容積 0.5 L の四つ口フラスコを準備した。この四つ口フラスコに、窒素気流下で、上記のようにして得られたジメチルナフタレンホルムアルデヒド樹脂 100 g (0.51 mol) とパラトルエンスルホン酸 0.05 g とを仕込み、190℃ まで昇温させて 2 時間加熱した後、攪拌した。その後さらに、1-ナフトー

ル 52.0 g (0.36 mol) を加え、さらに 220℃まで昇温させて 2 時間反応させた。溶剤希釈後、中和及び水洗を行い、溶剤を減圧下で除去することにより、黒褐色固体の変性樹脂 (CR-1) 126.1 g を得た。

得られた変性樹脂 (CR-1) は、 M_n : 885、 M_w : 2220、 M_w/M_n : 4.17 であった。また、炭素濃度は 89.1 質量%、酸素濃度は 4.5 質量% であった。

[0143] <実施例 1～5、比較例 3>

表 1 に示す組成となるように、上記合成例 1 で得られた化合物、上記製造例 1 で得られた樹脂、及び次の材料を用いて、実施例 1～5 及び比較例 1～2 に対応するリソグラフィー用下層膜形成材料を各々調製した。なお、表 1 における各数値は、リソグラフィー用下層膜形成材料全体を 100 質量部とした場合の質量部表示である。

酸発生剤：みどり化学社製 ジターシャリーブチルジフェニルヨードニウムノナフルオロメタンスルホナート (DTDP1)

架橋剤：三和ケミカル社製 ニカラック MX270 (ニカラック)

有機溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートアセテート (PGMEA)

[0144] 次に、実施例 1～5、比較例 1～2 のリソグラフィー用下層膜形成用組成物をシリコン基板上に回転塗布し、その後、180℃で 60 秒間、さらに 400℃で 120 秒間バークして、膜厚 200 nm の下層膜を各々作製した。次いで、下記に示す条件にてエッチング耐性及び熱重量減少量を評価した。評価結果を表 1 に示す。

[0145] [エッチング試験]

エッチング装置：サムコインターナショナル社製 RIE-10NR

出力：50W

圧力：4 Pa

時間：2 min

エッチングガス

CF_4 ガス流量 : O_2 ガス流量 = 5 : 15 (sccm)

[エッチング耐性の評価]

エッチング耐性の評価は、以下の手順で行った。

まず、実施例 1 における化合物 (SNCN) に代えてノボラック (群栄化学社製 PSM4357) を用い、乾燥温度を 110°C にすること以外は、実施例 1 と同様の条件で、ノボラックの下層膜を作製した。そして、このノボラックの下層膜を対象として、上記のエッチング試験を行い、そのときのエッチングレートを測定した。

次に、実施例 1～5 及び比較例 1～2 の下層膜を対象として、上記エッチング試験を同様にを行い、そのときのエッチングレートを測定した。

そして、ノボラックの下層膜のエッチングレートを基準として、以下の評価基準でエッチング耐性を評価した。実用的観点からは、下記 A 又は B 評価が好ましい。

<評価基準>

A : ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、 -20% 未満

B : ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、 $-20\% \sim 0\%$

C : ノボラックの下層膜に比べてエッチングレートが、 0% 超

[熱重量減少量]

エスアイアイ・ナノテクノロジー社製 EXSTAR6000TG-DTA 装置を使用し、試料約 5 mg をアルミニウム製非密封容器に入れ、窒素ガス (30 mL/min) 気流中昇温速度 10°C/min で 500°C まで昇温した。実用的観点からは、下記 A 又は B 評価が好ましい。

<評価基準>

A : 400°C での熱重量減少量が、 5% 未満

B : 400°C での熱重量減少量が、 $5\% \sim 25\%$

C : 400°C での熱重量減少量が、 25% 超

[表1]

	SNCN (質量部)	CR1 (質量部)	有機溶媒 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	架橋剤 (質量部)	エッチング 耐性	熱重量 減少量
実施例 1	10		PGMEA 90			A	A
実施例 2	10		PGMEA 89	DTDPI 0.5	ニカラック 0.5	B	A
実施例 3	7	3	PGMEA 89	DTDPI 0.5	ニカラック 0.5	B	B
実施例 4	5	5	PGMEA 89	DTDPI 0.5	ニカラック 0.5	B	B
実施例 5	3	7	PGMEA 89	DTDPI 0.5	ニカラック 0.5	B	B
比較例 1		10	PGMEA 89	DTDPI 0.5	ニカラック 0.5	B	C
比較例 2		10	PGMEA 90			B	C

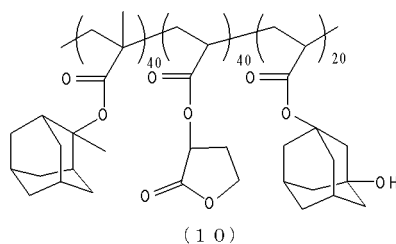
[0147] <実施例6>

次に、実施例1におけるリソグラフィー用下層膜形成用組成物を膜厚300nmのSiO₂基板上に塗布して、240℃で60秒間、さらに400℃で120秒間ベークすることにより、膜厚70nmの下層膜を形成した。この下層膜上に、ArF用レジスト溶液を塗布し、130℃で60秒間ベークすることにより、膜厚140nmのフォトリソレジスト層を形成した。ArF用レジスト溶液としては、下記式(10)の化合物：5質量部、トリフェニルスルホニウムノナフルオロメタンスルホナート：1質量部、トリブチルアミン：2質量部、及びPGMEA：92質量部を配合して調製したものを用いた。

なお、下記式(10)の化合物は、次のように調製した。すなわち、2-メチルー2-メタクリロイルオキシアダマンタン4.15g、メタクリロイルオキシγ-ブチロラクトン3.00g、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート2.08g、アゾビスイソブチロニトリル0.38gを、テトラヒドロフラン80mLに溶解させて反応溶液とした。この反応溶液を、窒素雰囲気下、反応温度を63℃に保持して、22時間重合させた後、反応溶液を400mLのn-ヘキサン中に滴下した。このようにして得られる生成樹脂を凝固精製させ、生成した白色粉末をろ過し、減圧下40℃で一晩乾燥させて下記式(10)で表される化合物を得た。

[0148]

[化23]



[0149] 上記式 (1 0) 中、4 0、4 0、2 0とあるのは各構成単位の比率を示すものであり、ブロック共重合体を示すものではない。

[0150] 次いで、電子線描画装置（エリオニクス社製；E L S－7 5 0 0，5 0 k e V）を用いて、フォトリソ層を露光し、1 1 5℃で9 0秒間ベーク（P E B）し、2．3 8質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（T M A H）水溶液で6 0秒間現像することにより、ポジ型のレジストパターンを得た。

[0151] ＜実施例 7＞

実施例 1 におけるリソグラフィー用下層膜形成用組成物の代わりに実施例 2 におけるリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いること以外は、実施例 6 と同様にして、ポジ型のレジストパターンを得た。

[0152] ＜比較例 3＞

下層膜の形成を行わないこと以外は、実施例 6 と同様にして、フォトリソ層を S i O₂ 基板上に直接形成し、ポジ型のレジストパターンを得た。

[0153] [評価]

実施例 6、7 及び比較例 3 のそれぞれについて、得られた 5 5 n m L／S（1：1）及び 8 0 n m L／S（1：1）のレジストパターンの形状を（株）日立製作所製電子顕微鏡（S－4 8 0 0）を用いて観察した。現像後のレジストパターンの形状については、パターン倒れがなく、矩形性が良好なものを良好とし、そうでないものを不良として評価した。また、当該観察の結果、パターン倒れが無く、矩形性が良好な最小の線幅を解像性として評価の

指標とした。さらに、良好なパターン形状を描画可能な最小の電子線エネルギー量を感度として、評価の指標とした。その結果を、表2に示す。

[0154] [表2]

	下層膜形成用 組成物	解像性 (nmL/S)	感度 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	現像後のレジスト パターン形状
実施例6	実施例1に 記載のもの	55	16	良好
実施例7	実施例2に 記載のもの	55	16	良好
比較例3	なし	80	38	不良

[0155] 表2から明らかなように、実施例6と7は、比較例3に比して、解像性及び感度ともに有意に優れていることが確認された。また、現像後のレジストパターン形状もパターン倒れがなく、矩形性が良好であることが確認された。さらに、現像後のレジストパターン形状の相違から、実施例6及び7のリソグラフィー用下層膜用組成物から得られる下層膜は、レジスト材料との密着性がよいことが示された。

[0156] 本出願は、2014年8月8日出願の日本特許出願（特願2014-162535号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

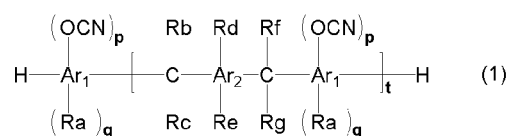
[0157] 本発明のリソグラフィー用下層膜形成用組成物は、耐熱性が比較的に高く、溶媒溶解性も比較的に高く、湿式プロセスが適用可能である。そのため、本発明のリソグラフィー用下層膜形成用組成物及び該組成物を用いて形成される下層膜は、上記性能が要求される各種用途において、広く且つ有効に利用可能である。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される化合物と、溶媒成分（Ｓ）２０～９９質量％とを含有し、

前記溶媒成分（Ｓ）以外の成分（Ａ）中、前記式（１）で表される化合物が２７～１００質量％含まれる、リソグラフィー用下層膜形成用組成物。

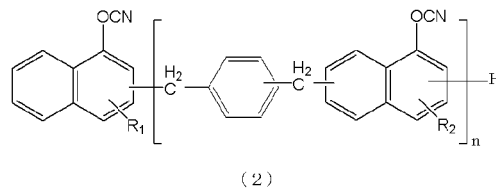
[化1]



（式（１）中、 Ar_1 及び Ar_2 は各々独立にベンゼン構造、ナフタレン構造又はビフェニル構造を表し、 Ra は各々独立に水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基、炭素数１～４のアルコキシ基又は炭素数１～６のアルキル基と炭素数６～１２のアリール基とが組み合わされた基を表し、 Rb 、 Rc 、 Rf 及び Rg は各々独立に水素原子、炭素数１～６のアルキル基又は炭素数６～１２のアリール基を表し、 Rd 及び Re は各々独立に水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数６～１２のアリール基、炭素数１～４のアルコキシ基又はヒドロキシ基を表し、ここで、 Ar_1 及び Ar_2 の置換基は任意の位置を選択でき、 p はシアネート基の結合個数を表し、１～３の整数であり、 q は Ra の結合個数を表し、ここで、 Ar_1 がベンゼン構造のときは４－ p であり、 Ar_1 がナフタレン構造のときは６－ p であり、 Ar_1 がビフェニル構造のときは８－ p であり、 t は１～５０の整数を示す。）

[請求項2] 前記式（１）で表される化合物が、下記式（２）で表される化合物である、請求項１に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

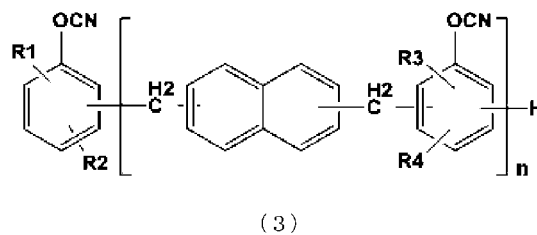
[化2]



(式(2)中、 R_1 及び R_2 は各々独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、同一の基でも異なる基でもよく、ここで、 R_1 及び R_2 は芳香環の任意の位置を選択でき、 n は1から50までの整数を示す。)

[請求項3] 前記式(1)で表される化合物が、下記式(3)で表される化合物である、請求項1に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

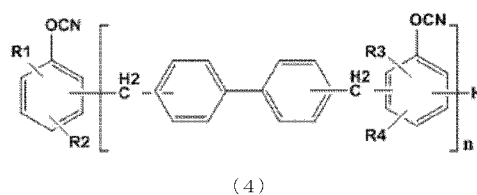
[化3]



(式(3)中、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、同一の基でも異なる基でもよく、 n は1から50までの整数を示す。)

[請求項4] 前記式(1)で表される化合物が、下記式(4)で表される化合物である、請求項1に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

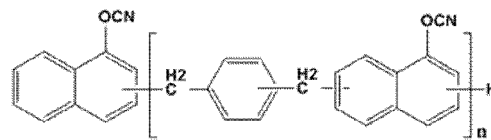
[化4]



(式(4)中、 $R_1 \sim R_4$ は各々独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、同一の基でも異なる基でもよく、 n は1から50までの整数を示す。)

[請求項5] 前記式(2)で表される化合物が、下記式(5)で表される化合物である、請求項2に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

[化5]

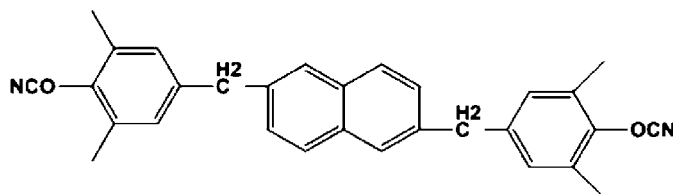


(5)

(式(5)中、 n は1から50までの整数を示す。)

[請求項6] 前記式(3)で表される化合物が、下記式(6)で表される化合物である、請求項3に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

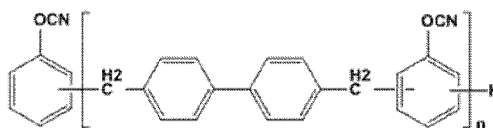
[化6]



(6)

[請求項7] 前記式(4)で表される化合物が、下記式(7)で表される化合物である、請求項4に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

[化7]



(7)

(式(7)中、 n は1から50までの整数を示す。)

[請求項8] 前記成分(A)が、酸発生剤をさらに含有する、請求項1～7のいずれか1項に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

[請求項9] 前記成分(A)が、架橋剤をさらに含有する、請求項1～8のいずれか1項に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載のリソグラフィー用下層膜形成用組成物を用いて形成される、リソグラフィー用下層膜。

[請求項11] 基板上に、請求項1～9のいずれか1項に記載の下層膜形成用組成物を用いて下層膜を形成する工程(A-1)と、

前記下層膜上に、少なくとも1層のフォトリソ層を形成する工程(A-2)と、

前記工程(A-2)の後、前記フォトリソ層の所定の領域に放射線を照射し、現像を行う工程(A-3)と、

を有する、レジストパターン形成方法。

[請求項12] 基板上に、請求項1～9のいずれか1項に記載の下層膜形成用組成物を用いて下層膜を形成する工程(B-1)と、

前記下層膜上に、珪素原子を含有するレジスト中間層膜材料を用いて中間層膜を形成する工程(B-2)と、

前記中間層膜上に、少なくとも1層のフォトリソ層を形成する工程(B-3)と、

前記工程(B-3)の後、該フォトリソ層の所定の領域に放射線を照射し、現像してレジストパターンを形成する工程(B-4)と、

、

前記工程(B-4)の後、前記レジストパターンをマスクとして前記中間層膜をエッチングし、得られた中間層膜パターンをエッチングマスクとして前記下層膜をエッチングし、得られた下層膜パターンをエッチングマスクとして基板をエッチングすることで基板にパターン

を形成する工程（B－５）と、
を有する、回路パターン形成方法。