

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 9 日(09.01.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/007079 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) *G03F 7/32* (2006.01)
G03F 7/26 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067087
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 21 日(21.06.2013)
- (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 2012-148877 2012 年 7 月 2 日(02.07.2012) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 染谷 安信(SOMEYA, Yasunobu); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP). 武田 諭(TAKEDA, Satoshi); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP). 橋本 圭祐(HASHIMOTO, Keisuke); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP). 新城 徹也(SHINJO, Tetsuya); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP). 坂本 力丸(SAKAMOTO, Rikimaru); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP).
- (74) 代理人: 萼 経夫, 外(HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2 番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE USING ORGANIC UNDERLAYER FILM-FORMING COMPOSITION FOR SOLVENT DEVELOPMENT LITHOGRAPHY PROCESSES

(54) 発明の名称: 溶剤現像リソグラフィプロセス用有機下層膜形成組成物を用いた半導体装置の製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide a method for manufacturing a semiconductor device, which uses an underlayer film material that is capable of forming a good pattern without deteriorating the resolution limit. [Solution] A method for manufacturing a semiconductor device, which is characterized in that in a step for forming an organic underlayer film on a semiconductor substrate, in a step for forming an inorganic hard mask on the organic underlayer film, in a step for forming a resist film on the inorganic hard mask, in a step for forming a resist pattern by carrying out irradiation of light or an electron beam and a solvent development, in a step for etching the inorganic hard mask with use of the resist pattern, in a step for etching the organic underlayer film with use of the patterned inorganic hard mask, and in a step for processing the semiconductor substrate with use of the patterned organic underlayer film, the organic underlayer film is an organic underlayer film that is obtained by applying and heating an organic underlayer film-forming composition which contains an organic solvent and a compound that contains an organic group having a functional group that is selected from the group consisting of an epoxy group, an isocyanate group, a block isocyanate group and a benzocyclobutene ring group.

(57) 要約: 【課題】 解像限界の悪化がなく良好なパターンを形成することが可能な下層膜材料を用いた半導体装置の製造方法を提供する。【解決手段】 半導体基板上に有機下層膜を形成する工程、その上に無機ハードマスクを形成する工程、その上にレジスト膜を形成する工程、光又は電子線の照射と溶剤現像を為すことによって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該無機ハードマスクをエッチングする工程、パターン化された無機ハードマスクにより該有機下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された有機下層膜により半導体基板を加工する工程において、該有機下層膜が、エポキシ基、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基及びベンゾシクロブテン環基からなる群より選ばれる官能基を有する有機基を含む化合物と有機溶剤とを含む有機下層膜形成組成物の、塗布と加熱により得られた有機下層膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

WO 2014/007079 A1

明 細 書

発明の名称：

溶剤現像リソグラフィープロセス用有機下層膜形成組成物を用いた半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体装置製造における溶剤現像リソグラフィープロセスに用いるための有機下層膜形成組成物、及び該組成物を用いた半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から半導体デバイスの製造において、フォトリソグラフィープロセス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ェハー等の被加工基板上にフォトリソグラフィープロセスの組成物の薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたフォトリソグラフィープロセスパターンを保護膜としてシリコンウェハー等の被加工基板をエッチング処理する加工法である。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基板からの乱反射や定在波の影響が大きな問題であった。そこでフォトリソグラフィープロセスと被加工基板の間に反射防止膜（Bottom Anti-Reflective Coating、BARC）を設ける方法が広く検討されるようになってきた。

[0003] 今後、レジストパターンの微細化が進行すると、解像度の問題やレジストパターンが現像後に倒れるという問題が生じ、レジストの薄膜化が望まれてくる。そのため、基板加工に十分なレジストパターン膜厚を得ることが難しく、レジストパターンだけではなく、レジストと加工する半導体基板との間に作成されるレジスト下層膜にも基板加工時のマスクとしての機能を持たせる

プロセスが必要になってきた。このようなプロセス用のレジスト下層膜として従来の高エッチレート性（エッチング速度の早い）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、レジストに比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜や半導体基板に比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用レジスト下層膜が要求されるようになってきている（特許文献1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際出願パンフレットWO 2008/069047

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、半導体装置製造のリソグラフィープロセスに用いるための有機下層膜形成組成物を提供することである。また本発明の目的は、無機ハードマスク層とのインターミキシングが起こらず、優れたレジストパターンが得られ、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有機下層膜、レジストに比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用有機下層膜や半導体基板に比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用有機下層膜を提供することにある。

そして、該有機下層膜は、溶剤により現像を行うレジストを用いる際に、良好なレジストパターンの形成が可能な溶剤現像型レジストの下層膜を提供するものである。

また本発明の組成物は、248 nm、193 nm、157 nm等の波長の照射光を微細加工に使用する際に基板からの反射光を効果的に吸収する性能を付与することもできる。さらに、本発明の目的は有機下層膜形成組成物を用いたレジストパターンの形成方法及び該方法を用いた半導体装置の製造方法

を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は第1観点として、半導体基板上に有機下層膜を形成する工程、その上に無機ハードマスクを形成する工程、その上にレジスト膜を形成する工程、光又は電子線の照射と溶剤現像をすることによって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該無機ハードマスクをエッチングする工程、パターン化された無機ハードマスクにより該有機下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された有機下層膜により半導体基板を加工する工程において、該有機下層膜が、エポキシ基、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基及びベンゾシクロブテン環基からなる群より選ばれる官能基を有する有機基を含む化合物と有機溶剤とを含む有機下層膜形成組成物の、塗布と加熱により得られた有機下層膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法、

第2観点として、有機下層膜形成組成物中の化合物が、エポキシ基、イソシアネート基、及びブロックイソシアネート基からなる群より選ばれる官能基を有する有機基（A1）を含む単位構造と、ヒドロキシル基、カルボン酸基、ブロックカルボン酸基、アミノ基、アミド基、イソシアヌル酸基、及びチオール基からなる群より選ばれる官能基を有する有機基（B1）を含む単位構造とを含むポリマーである第1観点到記載の半導体装置の製造方法、

第3観点として、有機下層膜形成組成物中の化合物が、エポキシ基、イソシアネート基、及びブロックイソシアネート基からなる群より選ばれる官能基を有する有機基（A1）を含む単位構造を含むポリマーと、ヒドロキシル基、カルボン酸基、ブロックカルボン酸基、アミノ基、アミド基、イソシアヌル酸基、及びチオール基からなる群より選ばれる官能基を有する有機基（B1）を含む架橋性化合物とを含む混合物である第1観点到記載の半導体装置の製造方法、

第4観点として、有機下層膜形成組成物中の化合物が、エポキシ基、イソシアネート基、及びブロックイソシアネート基からなる群より選ばれる官能基

を有する有機基（A 1）を含む架橋性化合物と、ヒドロキシル基、カルボン酸基、ブロックカルボン酸基、アミノ基、アミド基、イソシアヌル酸基、及びチオール基からなる群より選ばれる官能基を有する有機基（B 1）を含む単位構造を含むポリマーとを含む混合物である第 1 観点に記載の半導体装置の製造方法、

第 5 観点として、有機下層膜形成組成物中の化合物が、エポキシ基、又はブロックイソシアネート基を有する有機基（A 2）を含む単位構造と、ヒドロキシル基、ブロックカルボン酸基、又はアミノ基を有する有機基（B 2）を含む単位構造とを含むポリマーである第 2 観点に記載の半導体装置の製造方法、

第 6 観点として、有機下層膜形成組成物中の化合物が、エポキシ基、又はイソシアネート基を有する有機基（A 3）を含む架橋性化合物と、ヒドロキシル基を有する有機基（B 3）を含む単位構造を含むポリマーとを含む混合物である第 4 観点に記載の半導体装置の製造方法、及び

第 7 観点として、（A 1）、（A 2）、又は（A 3）の有機基 1 モルに対して、（B 1）、（B 2）、又は（B 3）の有機基を 0.05 乃至 2 モルの割合で配合される第 2 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である。

発明の効果

[0007] 本発明の有機下層膜形成組成物を用いることにより、無機ハードマスク層とのインターミキシングを起こすことなく、良好なレジストのパターン形状を形成することができる。

[0008] 本発明の有機下層膜形成組成物には基板からの反射を効率的に抑制する性能を付与することも可能であり、露光光の反射防止膜としての効果を併せ持つこともできる。

[0009] 本発明の有機下層膜形成組成物により、レジストに近いドライエッチング速度の選択比、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や半導体基板に比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つ、優れた有機

下層膜を提供することができる。

[0010] また、近年、レジストパターンの微細化に伴いレジストパターンが現像後に倒れることを防止するためにレジストの薄膜化が行われている。そのような薄膜レジストでは、レジストパターンをエッチングプロセスでその下層膜に転写し、その下層膜をマスクとして基板加工を行うプロセスや、レジストパターンをエッチングプロセスでその下層膜に転写し、さらに下層膜に転写されたパターンを異なるガス組成を用いてその下層膜に転写するという行程を繰り返し、最終的に基板加工を行うプロセスがある。本発明の有機下層膜及びその形成組成物はこのプロセスに有効であり、本発明の有機下層膜を用いて基板を加工する時は、加工基板（例えば、基板上の熱酸化ケイ素膜、窒化珪素膜、ポリシリコン膜等）に対して十分にエッチング耐性を有するものである。

[0011] そして、本発明の有機下層膜は、平坦化膜、レジスト層の汚染防止膜、ドライエッチ選択性を有する膜として用いることができる。これにより、半導体製造のリソグラフィープロセスにおけるレジストパターン形成を、容易に、精度良く行うことができるようになる。

[0012] 本発明による有機下層膜形成組成物による有機下層膜を基板上に形成し、その上に無機ハードマスク層を形成し、その上にレジスト膜を形成し、露光と溶剤現像を為すことによってレジストパターンを形成し、レジストパターンを無機ハードマスク層に転写し、無機ハードマスク層に転写されたレジストパターンを有機下層膜に転写し、その有機下層膜で半導体基板の加工を行うプロセスがある。このプロセスで無機ハードマスク層の形成は有機ポリマーや無機ポリマーと溶剤を含む塗布型の組成物によって行われる場合と、無機物の真空蒸着によって行われる場合がある。無機物（例えば、窒化酸化ケイ素）の真空蒸着では蒸着物が有機下層膜表面に堆積するが、その際に有機下層膜表面の温度が400℃前後に上昇する場合がある。

[0013] 本発明の有機下層膜形成組成物により得られた有機下層膜は、上層の無機ハードマスク層に転写されたレジストパターンをドライエッチングで有機下

層膜に転写可能である。更に有機下層膜に転写されたレジストパターンはドライエッチングにより半導体基板の加工が可能である。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 本発明は半導体基板上に有機下層膜を形成する工程、その上に無機ハードマスクを形成する工程、その上にレジスト膜を形成する工程、光又は電子線の照射と溶剤現像を為すことによって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該無機ハードマスクをエッチングする工程、パターン化された無機ハードマスクにより該有機下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された有機下層膜により半導体基板を加工する工程において、該有機下層膜が、エポキシ基、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基及びベンゾシクロブテン環基からなる群より選ばれる官能基を有する有機基を含む化合物と有機溶剤とを含む有機下層膜形成組成物の、塗布と加熱により得られた有機下層膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法である。

[0015] 上記有機下層膜を形成する有機下層膜形成組成物は、上記化合物と有機溶剤を含み、必要に応じ界面活性剤等の添加剤を含む。この組成物から溶剤を除いた全固形分は0.1乃至70質量%、好ましくは1乃至60質量%である。全固形分中に上記化合物を1乃至100質量%、1乃至99.9質量%、1乃至99質量%、又は1乃至98質量%の割合で含有する。

[0016] 有機下層膜形成組成物中の化合物は、エポキシ基、イソシアネート基、及びブロックイソシアネート基からなる群より選ばれる官能基を有する有機基（A1）を含む単位構造と、ヒドロキシル基、カルボン酸基、ブロックカルボン酸基、アミノ基、アミド基、イソシアヌル酸基、及びチオール基からなる群より選ばれる官能基を有する有機基（B1）を含む単位構造とを含むポリマーとすることができる。

また、有機下層膜形成組成物中の化合物は、エポキシ基、イソシアネート基、及びブロックイソシアネート基からなる群より選ばれる官能基を有する有機基（A1）を含む単位構造を含むポリマーと、ヒドロキシル基、カルボン

酸基、ブロックカルボン酸基、アミノ基、アミド基、イソシアヌル酸基、及びチオール基からなる群より選ばれる官能基を有する有機基（B 1）を含む架橋性化合物とを含む混合物とすることができる。

そして、有機下層膜形成組成物中の化合物は、エポキシ基、イソシアネート基、及びブロックイソシアネート基からなる群より選ばれる官能基を有する有機基（A 1）を含む架橋性化合物と、ヒドロキシル基、カルボン酸基、ブロックカルボン酸基、アミノ基、アミド基、イソシアヌル酸基、及びチオール基からなる群より選ばれる官能基を有する有機基（B 1）を含む単位構造を含むポリマーとを含む混合物であることができる。

上記の中でも、有機下層膜形成組成物中の化合物として、エポキシ基、又はブロックイソシアネート基を有する有機基（A 2）を含む単位構造と、ヒドロキシル基、ブロックカルボン酸基、又はアミノ基を有する有機基（B 2）を含む単位構造とを含むポリマーを好適に用いることができる。

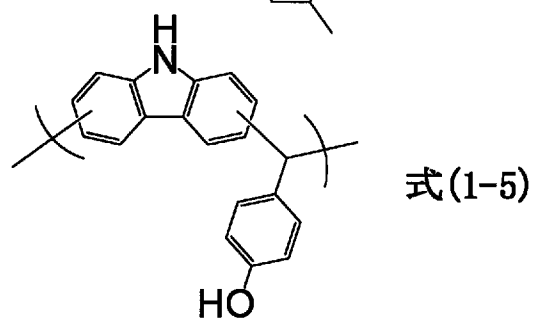
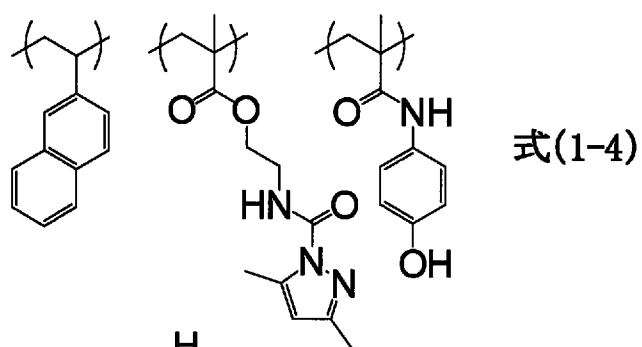
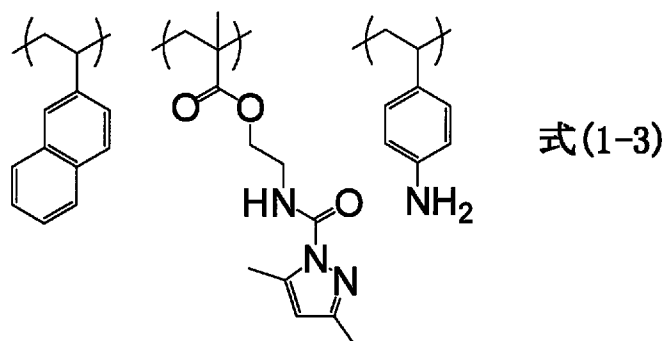
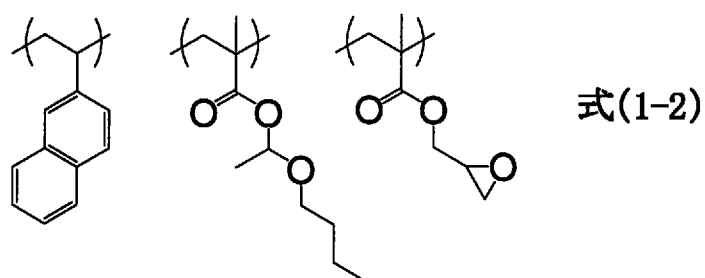
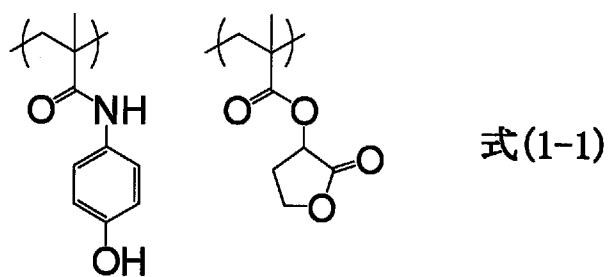
また、有機下層膜形成組成物中の化合物として、エポキシ基、又はイソシアネート基を有する有機基（A 3）を含む架橋性化合物と、ヒドロキシル基を有する有機基（B 3）を含む単位構造を含むポリマーとを含む混合物を好適に用いることができる。

[0017] 本発明で用いるポリマーの重量平均分子量は、例えば1000乃至200000、好ましくは1000乃至20000である。このポリマーの重量平均分子量が1000より小さいと、溶剤耐性が不十分になる場合がある。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、標準試料としてポリスチレンを用いて得られる値である。

[0018] 本発明では、（A 1）、（A 2）、又は（A 3）の有機基1モルに対して、（B 1）、（B 2）、又は（B 3）の有機基を0.05乃至2モルの割合で配合されることができる。そして、好ましくは（A 1）、（A 2）、又は（A 3）の有機基1モルに対して、（B 1）、（B 2）、又は（B 3）の有機基を1モルの割合で含有することができる。

[0019] 上述のポリマーとしては以下のものを例示することができる。

[化1]



[0020] 本発明に用いられる上記架橋性化合物の中でも、エポキシ基を有する架橋

性化合物は、その具体例としては、例えば、YH434L（東都化成（株）製、商品名）、が挙げられる。これは四官能ポリグリシジルアミンであり、エポキシ当量は110乃至130（g／eq）、粘度は50℃の測定で5000乃至10000）mPa・s）の物性値が挙げられる。

[0021] ブロックイソシアネート基を有する架橋性化合物は、その具体例としては、例えばタケネート〔商品名〕B-830、同B-870N（三井化学（株）製）、VESTANAT〔商品名〕B1358／100（エボニックデグサ社製）が挙げられる。

タケネート（商品名）B-830はトリレンジイソシアネートブロック化体である。

タケネート（商品名）B-870Nはイソホロンジイソシアネートのメチルエチルケトンオキシムブロック化体である。

VESTANAT〔商品名〕B1358／100は、イソホロンジイソシアネートに基づくブロック化ポリイソシアネートである。

ここで、ブロックイソシアネート基とは、イソシアネート基（ $-N=C=O$ ）が適当な保護基によりブロックされた基である。ブロック剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、2-エトキシヘキサノール、2-N,N-ジメチルアミノエタノール、2-エトキシエタノール、シクロヘキサノール等のアルコール類、フェノール、*o*-ニトロフェノール、*p*-クロロフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール等のフェノール類、 ϵ -カプロラクタム等のラクタム類、アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、メチルイソブチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム等のオキシム類、ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、3-メチルピラゾール等のピラゾール類、ドデカンチオール、ベンゼンチオール等のチオール類が挙げられる。

[0022] また、ブロックカルボン酸基とは、カルボン酸基（ $COO-$ ）がビニルエーテル類のような保護基によりブロックされた基である。ブロック剤として

は、例えば *n*-プロピルビニルエーテルのような、アルキルビニルエーテル類が挙げられる。

[0023] 上記ポリマーの合成には他の付加重合性モノマーを併せて使用することができる。そのような付加重合性モノマーとしては、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、スチレン系化合物、マレイミド化合物、マレイン酸無水物、及びアクリロニトリル等が挙げられる。

[0024] 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、イソプロピルアクリレート、ベンジルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、フェニルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、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、4-ヒドロキシブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、2-エ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、3-メトキシブチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、2-エチル-2-アダマンチルアクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルアクリレート、2-メトキシブチル-2-アダマンチルアクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルアクリレート、8-エチル-8-トリシクロデシルアクリレート、及び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-ラクトン等が挙げられる。

[0025] メタクリル酸エステル化合物としては、エチルメタクリレート、ノルマルプロピルメタクリレート、ノルマルペンチルメタクリレート、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、ナフチルメタクリレート、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、フェニルメタクリレート、2-フェニルエ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、メチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ノルマルラウリルメタクリレート、ノルマルステアリルメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、イソステアリルメタクリレート、ノルマルブトキシエチルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルメタクリレート、2-メトキシブチル-2-アダマンチルメタクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルメタクリレート、8-エチル-8-トリシクロデシルメタクリレート、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-ラクトン、及び2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルメタクリレート等が挙げられる。

[0026] 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、及びN, N-ジメチルアクリルアミド等が挙げられる。

[0027] メタクリル酸アミド化合物としては、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、及びN, N-ジメチルメタクリルアミド等が挙げられる。

[0028] ビニル化合物としては、ビニルエーテル、メチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、及びプロピルビニルエーテル等が挙げられる。

[0029] スチレン系化合物としては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン

、ブロモスチレン、ヒドロキシスチレン、及びビニルナフタレン等が挙げられる。

[0030] 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、及びN-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。

[0031] 上記ポリマーの製造は、有機溶剤に付加重合性モノマー及び必要に応じて添加される連鎖移動剤（モノマーの質量に対して10%以下）を溶解した後、重合開始剤を加えて重合反応を行い、その後、重合停止剤を添加することにより製造することができる。重合開始剤の添加量としてはモノマーの質量に対して1乃至10%であり、重合停止剤の添加量としては0.01乃至0.2%である。使用される有機溶剤としては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プロピルエーテル、乳酸エチル、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、及びジメチルホルムアミド等が、連鎖移動剤としてはドデカンチオール及びドデシルチオール等が、重合開始剤としてはアゾビスイソブチロニトリル及びアゾビスシクロヘキサンカルボニトリル等が、そして、重合停止剤としては4-メトキシフェノール等が挙げられる。反応温度としては30乃至100℃、反応時間としては1乃至48時間から適宜選択される。

[0032] 本発明に用いられる有機下層膜形成組成物には、上記以外に必要なに応じて更なる吸光剤、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。

[0033] 更なる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, 25, 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、有機下層膜形成組成物の全固形分に対して10質量%以下、好ましくは5質量%以下の割合で配合される。

[0034] レオロジー調整剤は、主に有機下層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、有機下層膜の膜厚均一性の向上やホール内部への有機下層膜形成組成物の充填性を高める目的で添加される。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ことができる。これらのレオロジー調整剤は、有機下層膜形成組成物の全固形分に対して通常30質量%未満の割合で配合される。

[0035] 接着補助剤は、主に基板あるいはレジストや無機ハードマスクと有機下層膜形成組成物の密着性を向上させ、特に現像においてレジストが剥離しないようにするための目的で添加される。具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシ

ラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N，N'－ビス（トリメチルシリル）ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、 γ －クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ －アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ －グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2－メルカプトベンズイミダゾール、2－メルカプトベンゾチアゾール、2－メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環式化合物や、1，1－ジメチルウレア、1，3－ジメチルウレア等の尿素、またはチオ尿素化合物を挙げることができる。これらの接着補助剤は、リソグラフィー用有機下層膜形成組成物の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。

[0036] 本発明の有機下層膜形成組成物には、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エノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフエ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コポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪

酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製、商品名）、メガファックF171、F173、R-30（大日本インキ（株）製、商品名）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製、商品名）、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、商品名）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明に用いられる有機下層膜形成組成物の全固形分に対して通常2.0質量%以下、好ましくは1.0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。

[0037] 本発明で、上記の化合物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モノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、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] 次に本発明のレジストパターン形成法について説明すると、精密集積回路素子の製造に使用される基板（例えばシリコン／二酸化シリコン被覆、ガラス基板、ITO基板などの透明基板）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により有機下層膜形成組成物を塗布後、ベークして硬化させ塗布型有機下層膜を作成する。ここで、有機下層膜層の膜厚としては0.01乃至3.0 μm が好ましい。また塗布後ベークする条件としては80乃至450℃で0.5乃至120分間である。その後有機下層膜形成組成物上に直接、または必要に応じて1層乃至数層の塗膜材料（例えば無機ハードマスク）を有機下層膜上に成膜した後、レジストを塗布し、所定のマスクを通して光又は電子線の照射を行い、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを得ることができる。必要に応じて光又は電子線の照射後加熱（PEB: Post Exposure Bake）を行うこともできる。そして、レジストが前記工程により現像除去された部分の有機下層膜をドライエッチングにより除去し、所望のパターンを基板上に形成することができる。

[0040] 本発明に用いられるフォトレジストとしては露光に使用される光に感光するものであれば特に限定はない。ネガ型フォトレジスト及びポジ型フォトレジストのいずれも使用できる。露光後、溶剤により現像することが可能なフォトレジストであれば使用可能である。例えば、JSR（株）製、商品名ARR2772JNを挙げることができる。

[0041] 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℃乃至150℃、加熱

時間0.3乃至10分間から適宜、選択された条件で行われる。

[0042] また、本発明ではレジストとしてフォトレジストに変えて電子線リソグラフィ用レジストを用いることができる。電子線レジストとしてはネガ型、ポジ型いずれも使用できる。露光後、溶剤により現像することが可能なフォトレジストであれば使用可能である。

これらの電子線レジストを用いた場合も照射源を電子線としてフォトレジストを用いた場合と同様にレジストパターンを形成することができる。

[0043] 上記フォトレジストでの露光光は、近紫外線、遠紫外線、又は極端紫外線（例えば、EUV）等の化学線であり、例えば248nm（KrFレーザー光）、193nm（ArFレーザー光）、157nm（F₂レーザー光）等の波長の光が用いられる。光照射には、光酸発生剤から酸を発生させることができる方法であれば、特に制限なく使用することができ、露光量1乃至2000mJ/cm²、または10乃至1500mJ/cm²、または50乃至10000mJ/cm²による。

また電子線レジストの電子線照射は、例えば電子線照射装置を用い照射することができる。

[0044] 次いで、現像液（有機溶剤）によってレジストの現像が行なわれる。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、露光されない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。現像液としては、例えば、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブ

チルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート等を例として挙げることができる。さらに、これらの現像液に界面活性剤などを加えることもできる。現像の条件としては、温度5乃至50℃、時間10乃至600秒から適宜選択される。

[0045] 本発明では、半導体基板に有機下層膜形成組成物により該有機下層膜層を形成する工程、その上にレジスト膜を形成する工程、光又は電子線照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、レジストパターンにより該有機下層膜層をエッチングする工程、及びパターン化された有機下層膜層により半導体基板を加工する工程を経て半導体装置を製造することができる。

[0046] 今後、レジストパターンの微細化が進行すると、解像度の問題やレジストパターンが現像後に倒れるという問題が生じ、レジストの薄膜化が望まれてくる。そのため、基板加工に十分なレジストパターン膜厚を得ることが難しく、レジストパターンだけではなく、レジストと加工する半導体基板との間に作成される有機下層膜層にも基板加工時のマスクとしての機能を持たせるプロセスが必要になってきた。このようなプロセス用の有機下層膜層として従来の高エッチレート性有機下層膜とは異なり、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有機下層膜、レジストに比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つリソグラフィー用有機下層膜や半導体基板に比べて小さいドライエッチング速度の選択比を持つ有機下層膜層が要求されるようになってきている。また、このような有機下層膜層には反射防止能を付与することも可能であり、従来の反射防止膜の機能を併せ持つことができる。

[0047] 一方、微細なレジストパターンを得るために、有機下層膜層のドライエッチング時にレジストパターンと有機下層膜層をレジスト現像時のパターン幅より細くするプロセスも使用され始めている。このようなプロセス用の有機下層膜層として従来の高エッチレート性反射防止膜とは異なり、レジストに近いドライエッチング速度の選択比を持つ有機下層膜層が要求されるようになってきている。また、このような有機下層膜層には反射防止能を付与することも可能であり、従来の反射防止膜の機能を併せ持つことができる。

[0048] 本発明では基板上に本発明の有機下層膜層を成膜した後、有機下層膜層上に直接、または必要に応じて1層乃至数層の塗膜材料を有機下層膜層上に成膜した後、レジストを塗布することができる。これによりレジストのパターン幅が狭くなり、パターン倒れを防ぐ為にレジストを薄く被覆した場合でも、適切なエッチングガスを選択することにより基板の加工が可能になる。

[0049] 即ち、半導体基板に有機下層膜形成組成物により該有機下層膜層を形成する工程、その上にケイ素成分等を含有する塗膜材料による無機ハードマスク層を形成する工程、更にその上にレジスト膜を形成する工程、光又は電子線

の照射と現像によりレジストパターンを形成する工程、レジストパターンにより無機ハードマスク層をエッチングする工程、パターン化された無機ハードマスク層により該有機下層膜層をエッチングする工程、及びパターン化された有機下層膜層により半導体基板を加工する工程を経て半導体装置を製造することができる。

[0050] 本発明に用いられるリソグラフィー用有機下層膜形成組成物は、反射防止膜としての効果を考慮した場合、光吸収部位が骨格に取りこまれているため、加熱乾燥時にフォトレジスト中への拡散物がなく、また、光吸収部位は十分に大きな吸光性能を有しているため反射光防止効果が高い。

[0051] 本発明に用いられるリソグラフィー用有機下層膜形成組成物では、熱安定性が高く、焼成時の分解物による上層膜への汚染が防げ、また、焼成工程の温度マージンに余裕を持たせることができるものである。

[0052] さらに、本発明に用いられるリソグラフィー用有機下層膜形成組成物は、プロセス条件によっては、光の反射を防止する機能と、更には基板とフォトレジストとの相互作用の防止或いはフォトレジストに用いられる材料又はフォトレジストへの露光時に生成する物質の基板への悪作用を防ぐ機能とを有する膜としての使用が可能である。

実施例

[0053] 合成例 1

4-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド 12.0 g、 γ -ブチロラクトンメタクリレート 4.9 g、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 1.2 gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル 72 gに溶解させた。この溶液をプロピレングリコールモノメチルエーテル 91 gが 85℃に加熱されている、300 ml フラスコ中に滴下し、滴下終了後約 15 時間攪拌した。反応終了後、これを酢酸エチル／ヘキサンの混合溶液中に滴下しポリマーを沈殿させた。得られた沈殿物を吸引ろ過し、ろ物を酢酸エチル／ヘキサンの混合溶液で洗浄後、50℃で一晩減圧乾燥しポリマーを 12.0 g 得た。得られたポリマーは上記式 (1-1) に相当した。GPC によりポリスチレン

換算で測定される重量平均分子量M_wは、10,700であった。

合成例2

2-ビニルナフタレン（みどり化学（株）製）8.00g、グリシジルメタクリレート1.05g、ブトキシ（2-エチル）メタクリレート1.38g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.6gをシクロヘキサノン38.03gに溶解させた後、この溶液を加熱し、85℃で約15時間攪拌した。得られたポリマーは上記式（1-2）に相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは、6,000であった。

合成例3

2-ビニルナフタレン（みどり化学（株）製）8.00g、ブロックイソシアネート系アクリル（昭和電工（株）、商品名：MOI-BP）1.69g、p-アミノスチレン0.77g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.62gを、シクロヘキサノン45.59gに溶解させた後、この溶液を加熱し、85℃で約15時間攪拌した。得られたポリマーは上記式（1-3）に相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは、5,000であった。

合成例4

2-ビニルナフタレン（みどり化学（株）製）7.00g、ブロックイソシアネート系アクリル（昭和電工（株）、商品名：MOI-BP）3.80g、4-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド2.68g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.81gを、シクロヘキサノン57.17gに溶解させた後、この溶液を加熱し、85℃で約15時間攪拌した。得られたポリマーは上記式（1-4）に相当した。GPCによりポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは、5,300であった。

合成例5

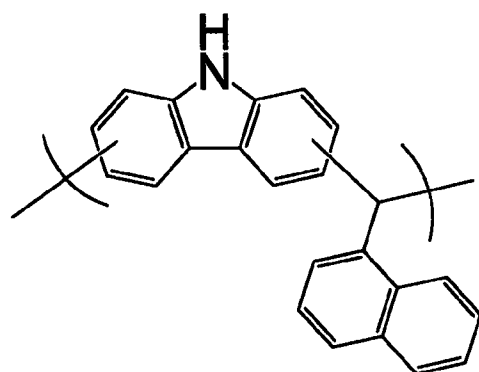
100mLフラスコにカルバゾール（8.00g、東京化成工業（株）製）、4-ヒドロキシベンズアルデヒド（5.84g、東京化成工業（株）製）、パラトルエンスルホン酸一水和物（0.97g、関東化学（株）製）を加

え、トルエン（10.48 g、関東化学（株）製）、1,4-ジオキサン（24.32 g、関東化学（株）製）を仕込み攪拌し、110℃まで昇温し溶解させ重合を開始した。24時間後60℃まで放冷後、エバポレーターにて溶媒留去した。得られた沈殿物をプロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解させ、減圧乾燥機で80℃、12時間乾燥し、目的とするポリマー35.98 gを得た。得られたポリマーは上記式（1-5）に相当した。GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは11,200、多分散度Mw/Mnは3.58であった。

比較合成例 1

300 mLフラスコにカルバゾール（30.00 g、東京化成工業（株）製）、1-ナフトアルデヒド（28.07 g、東京化成工業（株）製）、パラトルエンスルホン酸一水和物（3.57 g、関東化学（株）製）を加え、トルエン（143.77 g、関東化学（株）製）を仕込み攪拌し、110℃まで昇温し溶解させ重合を開始した。27時間後60℃まで放冷後、メタノール（2000 mL、関東化学（株）製）へ再沈殿させた。得られた沈殿物をろ過し、減圧乾燥機で80℃、12時間乾燥し、目的とするポリマー37.89 gを得た。得られたポリマーは下記式（2-1）に相当した。GPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは3,800、多分散度Mw/Mnは1.88であった。

[0054] [化2]



式(2-1)

[0055] 実施例 1

合成例 1 で得た樹脂 2 g に、イソシアネート系架橋剤（三井化学（株）製、商品名：タケネート B-830、酢酸エチルとメチルイソブチルケトンの混合溶剤中に 55 質量%の割合で含有）0.36 g、界面活性剤（（株）ネオス製、品名：フタージェント〔商品名〕208 G、成分はフッ素系界面活性剤）0.01 g を加え、プロピレングリコールモノメチルエーテル 23 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径 0.2 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、多層膜によるリソグラフィープロセスに用いる有機下層膜形成組成物の溶液を調製した。

実施例 2

合成例 2 で得た樹脂 2 g に、界面活性剤（D I C（株）製、品名：メガファック〔商品名〕R-30、成分はフッ素系界面活性剤）0.01 g を加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 3.5 g、シクロヘキサノン 18.4 g、 γ -ブチロラクトン 1.2 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径 0.2 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、多層膜によるリソグラフィープロセスに用いる有機下層膜形成組成物の溶液を調製した。

実施例 3

合成例 3 で得た樹脂 2 g に、界面活性剤（D I C（株）製、品名：メガファック〔商品名〕R-30、成分はフッ素系界面活性剤）0.01 g を加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 6.9 g、シクロヘキサノン 16.1 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径 0.2 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、多層膜によるリソグラフィープロセスに用いる有機下層膜形成組成物の溶液を調製した。

実施例 4

合成例 4 で得た樹脂 2 g に、界面活性剤（D I C（株）製、品名：メガファック〔商品名〕R-30、成分はフッ素系界面活性剤）0.01 g を加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 6.9 g、シクロヘキサノン 16.1 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径 0.2 μ m のポリエ

チレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、多層膜によるリソグラフィープロセスに用いる有機下層膜形成組成物の溶液を調製した。

実施例 5

合成例 5 で得た樹脂 1.0 g に、エポキシ系架橋剤（東都化成（株）製、商品名：YH434L）0.2 g、界面活性剤（DIC（株）製、品名：メガファック〔商品名〕R-30、成分はフッ素系界面活性剤）0.003 g を加え、プロピレングリコールモノメチルエーテル 6.7 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 15.6 g に溶解させ溶液とした。その後、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ろ過し、多層膜によるリソグラフィープロセスに用いる有機下層膜形成組成物の溶液を調製した。

実施例 6

市販のフェノールノボラック樹脂（群栄化学（株）製）1.0 g に、エポキシ系架橋剤（東都化成（株）製、商品名：YH434L）0.2 g、界面活性剤（DIC（株）製、品名：メガファック〔登録商標〕R-30、成分はフッ素系界面活性剤）0.003 g を加え、プロピレングリコールモノメチルエーテル 6.7 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 15.6 g に溶解させ溶液とした。その後、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ろ過し、多層膜によるリソグラフィープロセスに用いる有機下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0056] 比較例 1

市販のフェノールノボラック樹脂（群栄化学（株）製）1.0 g に、テトラメトキシメチルグリコールウリル 0.2 g、ピリジニウム-p-トルエンシルホナート 0.02 g、界面活性剤（DIC（株）製、品名：メガファック〔商品名〕R-30、成分はフッ素系界面活性剤）0.003 g を加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 4.5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 10.6 g に溶解させ溶液とした。その後、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ろ過し、多層膜に

よるリソグラフィプロセスに用いる有機下層膜形成組成物の溶液を調製した。

比較例 2

比較合成例 1 で得た樹脂 1 g に、テトラメトキシメチルグリコールウリル 0.15 g、ピリジニウム ρ -トルエンスルホナート 0.015 g を加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 18.0 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 4.5 g に溶解させ溶液とした。その後、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ろ過し、多層膜によるリソグラフィプロセスに用いる有機下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0057] (光学パラメータの測定)

実施例 1～6、比較例 1～2 で調製した有機下層膜形成組成物の溶液を、スピンコーターを用いてシリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で 240℃ 1 分間焼成し、有機下層膜層（膜厚 0.05 μm ）を形成した。これらの有機下層膜層を、分光エリプソメーターを用いて波長 193 nm での屈折率（ n 値）及び光学吸光係数（ k 値、減衰係数とも呼ぶ）を測定した。結果を表 1 に示した。

[表 1]

表 1 屈折率 n と光学吸光係数 k

		n (193 nm)	k (193 nm)
実施例 1	240℃ 焼成後の膜	1.60	0.39
実施例 2	240℃ 焼成後の膜	1.27	0.18
実施例 3	240℃ 焼成後の膜	1.34	0.27
実施例 4	240℃ 焼成後の膜	1.42	0.25
実施例 5	240℃ 焼成後の膜	1.46	0.62
実施例 6	240℃ 焼成後の膜	1.37	0.73
比較例 1	240℃ 焼成後の膜	1.36	0.72
比較例 2	240℃ 焼成後の膜	1.38	0.38

[0058] (フォトレジスト溶剤への溶出試験)

実施例 1 ～ 6、比較例 1 ～ 2 で調製した有機下層膜形成組成物の溶液を、スピンコーターを用いてシリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で 240℃ 1 分間焼成し、有機下層膜層（膜厚 0.20 μm ）を形成した。これらの有機下層膜層をレジストに使用する溶剤、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテル、ならび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に対する浸漬試験を行った。結果を表 2 に示した。残膜率はそれぞれの溶媒に 60 秒間浸漬し、浸漬前後の膜厚を測定し、（浸漬後の膜厚）／（浸漬前の膜厚） $\times 100$ にて算出した結果である。

〔表 2〕

表 2 溶出試験後の残膜率（％）

		P G M E	P G M E A
実施例 1	240℃ 焼成後の膜	100%	100%
実施例 2	240℃ 焼成後の膜	99%	100%
実施例 3	240℃ 焼成後の膜	100%	99%
実施例 4	240℃ 焼成後の膜	100%	100%
実施例 5	240℃ 焼成後の膜	100%	100%
実施例 6	240℃ 焼成後の膜	100%	100%
比較例 1	240℃ 焼成後の膜	100%	100%
比較例 2	240℃ 焼成後の膜	100%	100%

〔0059〕（ドライエッチング速度の測定）

ドライエッチング速度の測定に用いたエッチャー及びエッチングガスは以下のものを用いた。

R I E - 1 0 N R（サムコ製）：C F₄

実施例 1 ～ 6、比較例 1 ～ 2 で調製した有機下層膜形成組成物の溶液を、スピンコーターを用いてシリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で 240℃ 1 分間焼成し、有機下層膜層（膜厚 0.20 μm ）を形成した。エッチングガスとして C F₄ ガスを使用してドライエッチング速度を測定した。

また、クレゾールノボラック樹脂（市販品、重量平均分子量は 4000）の

溶液を、スピナーを用いてシリコンウェハー上に205℃1分間焼成し、有機下層膜層（膜厚0.20μm）を形成した。エッチングガスとしてCF₄ガスを使用して実施例1～6、比較例1～2と同様にドライエッチング速度を測定し、実施例1～6、比較例1～2の有機下層膜層のドライエッチング速度との比較を行った。結果を表3に示した。速度比（1）は（実施例で用いた有機下層膜層）／（クレゾールノボラック樹脂、205℃1分間焼成膜）のドライエッチング速度比である。

〔表3〕

表3 ドライエッチング速度比

実施例1	240℃焼成後の膜の速度比（1）	1.25
実施例2	240℃焼成後の膜の速度比（1）	0.83
実施例3	240℃焼成後の膜の速度比（1）	0.87
実施例4	240℃焼成後の膜の速度比（1）	0.96
実施例5	240℃焼成後の膜の速度比（1）	0.83
実施例6	240℃焼成後の膜の速度比（1）	0.90
比較例1	240℃焼成後の膜の速度比（1）	0.94
比較例2	240℃焼成後の膜の速度比（1）	0.75

〔0060〕（レジストパターニング評価）

実施例1～6、比較例1～2で得られた有機下層膜（A層）形成組成物をシリコンウェハー上に塗布し、ホットプレート上で240℃で1分間加熱し、膜厚150nmの有機下層膜（A層）を得た。その上に、Si含有レジスト下層膜（B層）形成組成物を塗布し、ホットプレート上で240℃で1分間加熱し、膜厚35nmのSi含有レジスト下層膜（B層）を得た。

〔0061〕 Si含有レジスト下層膜上にフォトリソ液（富士フイルム（株）製、商品名FAIRS-9521NT05）をスピナーにより塗布し、ホットプレート上で100℃にて1分間加熱し、膜厚85nmのフォトリソ膜（C層）を形成した。レジストのパターニングはニコン製NSR-S307Eスキャナー（波長193nm、NA、σ：0.85、0.93／0.85）を用いて行った。ターゲットは現像後にフォトリソのライン幅およびそ

のライン間の幅が $0.06\mu\text{m}$ である、いわゆるラインアンドスペース（デンスライン）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 100°C で60秒間ベークし、冷却後、酢酸ブチル（溶剤現像液）を用いて60秒現像しネガ型のパターンを得た。

[0062] Si含有レジスト下層膜塗布後において、引き置きなしの場合と、レジスト塗布前に一日放置した場合、ならびにレジスト塗布前にHMD S処理を行った場合について評価を行った。HMD S処理条件は 150°C において60秒処理した。

結果を表4に示した。大きなパターン剥がれや解像不良が発生しないものを良好とした。

〔表4〕

表4 溶剤現像リソグラフィー評価結果

	Si含有レジスト 下層膜塗布後 引き置きなし	Si含有レジスト 下層膜塗布後 引き置き一日	Si含有レジスト 下層膜塗布後 HMD S処理
実施例1	良好	良好	良好
実施例2	良好	良好	良好
実施例3	良好	良好	良好
実施例4	良好	良好	良好
実施例5	良好	良好	良好
実施例6	良好	良好	良好
比較例1	良好	不良	不良
比較例2	良好	不良	不良

[0063] また、実施例1および2の有機下層膜形成組成物を用いて、上記プロセスをフォトリソの露光後にアルカリ現像液（現像液は2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液）を用いて現像したこと以外は上記と同様のプロセスで行った。

結果を表5に示した。大きなパターン剥がれや解像不良が発生しないものを良好とした。パターン剥がれや解像不良が発生したものを不良とした。

〔表 5〕

表 5 溶剤現像リソグラフィーおよびアルカリ現像リソグラフィー評価結果

実施例 1（溶剤現像リソグラフィー）	良好
実施例 2（溶剤現像リソグラフィー）	良好
実施例 1（アルカリ現像リソグラフィー）	不良
実施例 2（アルカリ現像リソグラフィー）	不良

産業上の利用可能性

[0064] 本発明の多層膜によるリソグラフィープロセスで最下層に用いられる有機下層膜材料は、溶剤現像工程において、Si 含有レジスト下層膜塗布後の引き置きにおいても解像限界の悪化がなく良好なパターンを形成することが可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 半導体基板上に有機下層膜を形成する工程、その上に無機ハードマスクを形成する工程、その上にレジスト膜を形成する工程、光又は電子線の照射と溶剤現像を為すことによって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該無機ハードマスクをエッチングする工程、パターン化された無機ハードマスクにより該有機下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された有機下層膜により半導体基板を加工する工程において、該有機下層膜が、エポキシ基、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基及びベンゾシクロブテン環基からなる群より選ばれる官能基を有する有機基を含む化合物と有機溶剤とを含む有機下層膜形成組成物の、塗布と加熱により得られた有機下層膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法。
- [請求項2] 有機下層膜形成組成物中の化合物が、エポキシ基、イソシアネート基、及びブロックイソシアネート基からなる群より選ばれる官能基を有する有機基（A 1）を含む単位構造と、ヒドロキシル基、カルボン酸基、ブロックカルボン酸基、アミノ基、アミド基、イソシアヌル酸基、及びチオール基からなる群より選ばれる官能基を有する有機基（B 1）を含む単位構造とを含むポリマーである請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項3] 有機下層膜形成組成物中の化合物が、エポキシ基、イソシアネート基、及びブロックイソシアネート基からなる群より選ばれる官能基を有する有機基（A 1）を含む単位構造を含むポリマーと、ヒドロキシル基、カルボン酸基、ブロックカルボン酸基、アミノ基、アミド基、イソシアヌル酸基、及びチオール基からなる群より選ばれる官能基を有する有機基（B 1）を含む架橋性化合物とを含む混合物である請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。
- [請求項4] 有機下層膜形成組成物中の化合物が、エポキシ基、イソシアネート基、及びブロックイソシアネート基からなる群より選ばれる官能基を有

する有機基（A 1）を含む架橋性化合物と、ヒドロキシル基、カルボン酸基、ブロックカルボン酸基、アミノ基、アミド基、イソシアヌル酸基、及びチオール基からなる群より選ばれる官能基を有する有機基（B 1）を含む単位構造を含むポリマーとを含む混合物である請求項 1 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項5] 有機下層膜形成組成物中の化合物が、エポキシ基、又はブロックイソシアネート基を有する有機基（A 2）を含む単位構造と、ヒドロキシル基、ブロックカルボン酸基、又はアミノ基を有する有機基（B 2）を含む単位構造とを含むポリマーである請求項 2 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項6] 有機下層膜形成組成物中の化合物が、エポキシ基、又はイソシアネート基を有する有機基（A 3）を含む架橋性化合物と、ヒドロキシル基を有する有機基（B 3）を含む単位構造を含むポリマーとを含む混合物である請求項 4 に記載の半導体装置の製造方法。

[請求項7] （A 1）、（A 2）、又は（A 3）の有機基 1 モルに対して、（B 1）、（B 2）、又は（B 3）の有機基を 0.05 乃至 2 モルの割合で配合される請求項 2 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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/11(2006.01)i, G03F7/26(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/11, G03F7/26, G03F7/32, H01L21/027

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	WO 2012/039337 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 29 March 2012 (29.03.2012), entire text & US 2013/0183830 A1 & TW 201227176 A	1-7
A	JP 2012-118300 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 21 June 2012 (21.06.2012), entire text & US 2012/0142193 A1 & EP 2461214 A1 & TW 201237559 A	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 August, 2013 (22.08.13)

Date of mailing of the international search report
03 September, 2013 (03.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067087

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-78797 A (JSR Corp.), 19 April 2012 (19.04.2012), entire text & US 2012/0183908 A1 & EP 2615497 A & WO 2012/033004 A1 & TW 201222156 A & KR 10-2012-0095851 A	1-7
A	WO 2008/069047 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 12 June 2008 (12.06.2008), entire text & US 2011/0207331 A1 & US 2010/0022090 A1 & CN 101541880 A & KR 10-2009-0087097 A & TW 200846831 A	1-7
A	JP 2007-140461 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 07 June 2007 (07.06.2007), entire text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/11(2006.01)i, G03F7/26(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/11, G03F7/26, G03F7/32, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/039337 A1（日産化学工業株式会社）2012.03.29, 全文 & US 2013/0183830 A1 & TW 201227176 A	1-7
A	JP 2012-118300 A（信越化学工業株式会社）2012.06.21, 全文 & US 2012/0142193 A1 & EP 2461214 A1 & TW 201237559 A	1-7
A	JP 2012-78797 A（J S R株式会社）2012.04.19, 全文 & US 2012/0183908 A1 & EP 2615497 A & WO 2012/033004 A1 & TW 201222156 A & KR 10-2012-0095851 A	1-7

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 2 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大瀧 真理

2 H

9 8 1 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

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 請求項の番号
A	WO 2008/069047 A1 (日産化学工業株式会社) 2008.06.12, 全文 & US 2011/0207331 A1 & US 2010/0022090 A1 & CN 101541880 A & KR 10-2009-0087097 A & TW 200846831 A	1-7
A	JP 2007-140461 A (信越化学工業株式会社) 2007.06.07, 全文 (ファミリーなし)	1-7