

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-292528

(P2005-292528A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G03F 7/11

H01L 21/027

F I

G03F 7/11

H01L 21/30

503

573

テーマコード (参考)

2H025

5F046

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2004-108620 (P2004-108620)

(22) 出願日 平成16年4月1日(2004.4.1)

(71) 出願人 000004178

J S R株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(74) 代理人 100100985

弁理士 福沢 俊明

(72) 発明者 白土 香織

東京都中央区築地五丁目6番10号

J S

R株式会社内

(72) 発明者 三田 倫広

東京都中央区築地五丁目6番10号

J S

R株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト下層膜形成組成物、レジスト下層膜およびパターン形成方法

## (57) 【要約】

【課題】アッシング処理の必要がなく、簡便な熱処理により分解除去でき、Low-k膜などの無機被膜にダメージを与えることがなく、かつギャップの充填性能に優れた、レジスト下層膜の熱分解工程を有するレジストプロセスに用いられるレジスト下層膜形成組成物を提供する。

【解決手段】 レジスト下層膜形成組成物は、(A)有機ポリマーと(B)有機溶媒とを含有し、(A)有機ポリマーを300で1時間加熱した際の重量減少率が5重量%以下であり、かつ(A)有機ポリマーを420で1時間加熱した際の重量減少率が90重量%以上であり、(B)有機溶媒が沸点160以上であり、かつ(B)有機溶媒の含有率が20重量%以上であることを特徴とする。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 有機ポリマーと (B) 有機溶媒とを含有するレジスト下層膜形成組成物であって、(A) 有機ポリマーを不活性ガス雰囲気中または真空雰囲気中 300 で 1 時間加熱した際の重量減少率が 5 重量% 以下であり、かつ (A) 有機ポリマーを不活性ガス雰囲気中、真空雰囲気中、還元性ガス雰囲気中または不活性ガスと還元性ガスとの混合雰囲気中 420 で 1 時間加熱した際の重量減少率が 90 重量% 以上であり、(B) 有機溶媒が沸点 160 以上であり、かつ (B) 有機溶媒の含有率が 20 重量% 以上であることを特徴とする、レジスト下層膜の熱分解工程を有するレジストプロセスに用いられるレジスト下層膜形成組成物。

10

## 【請求項 2】

それから形成される被膜のガラス転移温度が 300 以上である、請求項 1 に記載のレジスト下層膜形成組成物。

## 【請求項 3】

(A) 有機ポリマー中の芳香族成分の含有率が 20 重量% 以下である、請求項 1 または請求項 2 に記載のレジスト下層膜形成組成物。

## 【請求項 4】

(A) 有機ポリマー中の脂環族成分の含有率が 50 重量% 以上である、請求項 1 ~ 3 の何れかに記載のレジスト下層膜形成組成物。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 の何れかに記載のレジスト下層膜形成組成物から形成されてなることを特徴とする、レジスト下層膜の熱分解工程を有するレジストプロセスに用いられるレジスト下層膜。

20

## 【請求項 6】

請求項 5 に記載のレジスト下層膜上にレジスト被膜を形成してレジストを作製する工程、該レジストにパターンを形成する工程およびパターンが形成された該レジスト下層膜を熱分解する工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

## 【請求項 7】

レジスト下層膜を熱分解する温度が 350 ~ 600 である、請求項 6 に記載のパターン形成方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、各種の放射線を用い微細加工に用いられる、特に集積回路素子の製造に好適な、レジスト下層膜の熱分解工程を有するレジストプロセスに用いられるレジスト下層膜形成組成物、レジスト下層膜およびパターン形成方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、集積回路素子等を製造する際には、例えば、放射線の照射、レジスト被膜の現像、パターン転写等の工程を経るレジストプロセス（即ち、フォトリソグラフィ）により、シリコン系酸化膜や層間絶縁膜等の無機被膜にパターンを形成しており、この方法では一般にレジスト被膜の下に下層膜が設けられている。

40

この下層膜には、下地基板の凹凸や溝などのギャップを充填して平坦化する機能、パターンにハレーションが生じることを防ぐために基板から反射した放射線を吸収する機能や、無機被膜を微細加工するためのマスクとしての機能が必要となる。

## 【0003】

このような機能を有する下層膜を形成しうる組成物として、例えば、特許文献 1 に、アセナフチレン単位を有する重合体を主体成分とする反射防止膜形成組成物が、また特許文献 2 に、同様のアセナフチレン単位を有する重合体を主体成分とする多層レジストプロセス用下層膜形成組成物が、それぞれ提案されている。

50

また、このようなパターン形成に際しては、絶縁膜等の無機被膜は、通常、R I E（反応性イオンエッチング）により、またレジスト被膜、反射防止膜や下層膜等の有機被膜は、通常、エッチングガスに酸素ガスを用いるアッシングによりそれぞれ加工されており、特許文献 1 や特許文献 2 の各組成物から形成された反射防止膜や下層膜もアッシング処理が必要である。

【 0 0 0 4 】

しかし、例えば下層膜をアッシングにより処理して除去する場合、下層膜の下に存在し、下層膜をマスクとしてパターンが形成された無機被膜、特にLow-k 膜（低誘電絶縁膜）が、酸素プラズマなどに曝されてダメージを受けるおそれがあり、例えばビアファーストデュアルダマシンプロセスによるパターン形成では、ビア部に充填された下層膜を除去する際にビア部周辺のLow-k 膜がダメージを受ける結果、電気特性が著しく劣化するという問題がある。

10

そこで、アッシング処理の必要がなく、Low-k 膜などの無機被膜にダメージを与えることなく容易に除去でき、かつ十分な機能を併せ有する下層膜を形成しうる新たな材料の開発が望まれている。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 4 0 2 9 3 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 2 - 2 9 3 7 8 9 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【 0 0 0 6 】

本発明の課題は、アッシング処理の必要がなく、簡便な熱処理により分解除去でき、Low-k 膜などの無機被膜にダメージを与えることがなく、かつギャップの充填性能に優れており、特にビアファーストデュアルダマシンプロセスに好適な、レジスト下層膜の熱分解工程を有するレジストプロセスに用いられるレジスト下層膜形成組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明は、第一に、

（ A ）有機ポリマーと（ B ）有機溶媒とを含有するレジスト下層膜形成組成物であって、（ A ）有機ポリマーを不活性ガス雰囲気中または真空雰囲気中 3 0 0 で 1 時間加熱した際の重量減少率が 5 重量 % 以下であり、かつ（ A ）有機ポリマーを不活性ガス雰囲気中、真空雰囲気中、還元性ガス雰囲気中または不活性ガスと還元性ガスとの混合雰囲気中 4 2 0 で 1 時間加熱した際の重量減少率が 9 0 重量 % 以上であり、（ B ）有機溶媒が沸点 1 6 0 以上であり、かつ（ B ）有機溶媒の含有率が 2 0 重量 % 以上であることを特徴とする、レジスト下層膜の熱分解工程を有するレジストプロセスに用いられるレジスト下層膜形成組成物、  
からなる。

30

【 0 0 0 8 】

本発明は、第二に、

前記レジスト下層膜形成組成物から形成されてなることを特徴とする、レジスト下層膜の熱分解工程を有するレジストプロセスに用いられるレジスト下層膜、  
からなる。

40

【 0 0 0 9 】

本発明は、第三に、

前記レジスト下層膜上にレジスト被膜を形成してレジストを作製する工程、該レジストにパターンを形成する工程およびパターンが形成された該レジスト下層膜を熱分解する工程を有することを特徴とするパターン形成方法、  
からなる。

【 0 0 1 0 】

50

以下、本発明を詳細に説明する。

#### レジスト下層膜形成組成物

本発明のレジスト下層膜形成組成物は、レジスト下層膜の熱分解工程を有するレジストプロセス（以下、単に「レジストプロセス」という。）に用いられるものであって、（Ａ）有機ポリマーと（Ｂ）有機溶媒とを含有するレジスト下層膜形成組成物であって、（Ａ）有機ポリマーを不活性ガス雰囲気中または真空雰囲気中３００で１時間加熱した際の重量減少率（以下、「重量減少率（３００）」と表記する。）が５重量％以下であり、かつ（Ａ）有機ポリマーを不活性ガス雰囲気中、真空雰囲気中、還元性ガス雰囲気中または不活性ガスと還元性ガスとの混合雰囲気中４２０で１時間加熱した際の重量減少率（以下、「重量減少率（４２０）」と表記する。）が９０重量％以上であり、（Ｂ）有機溶媒が沸点１６０以上であり、かつ（Ｂ）有機溶媒の含有率が２０重量％以上であることを特徴とするものである。

10

#### 【００１１】

本発明のレジスト下層膜形成組成物から形成された被膜は、（Ａ）有機ポリマーを主体成分とするものであり、レジストを作製する際の熱処理時にも安定であり、また簡便な熱処理のみで分解除去することが可能である。したがって、該被膜をレジストプロセスにおける下層膜として使用することにより、Low- $k$ 膜などの層間絶縁膜にダメージを与えることがなく該下層膜を除去でき、層間絶縁膜等の無機被膜やそれを用いた集積回路素子の電気特性を劣化させることがない。

20

#### 【００１２】

本発明において、（Ａ）有機ポリマーの各温度における重量減少率を評価する際の不活性ガスとは、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等の希ガス類または窒素あるいはこれらのガスの２種以上の混合物を意味し、また還元性ガスとは、水素、一酸化炭素またはメタンあるいはこれらのガスの２種以上の混合物を意味し、さらに真空雰囲気とは、１００Torr以下の圧力を意味する。

#### 【００１３】

（Ａ）有機ポリマーの重量減少率（３００）は、５重量％以下、好ましくは３重量％以下、特に好ましくは１重量％以下である。このような（Ａ）有機ポリマーを主体成分とする被膜は、レジストを作製する際の通常の加熱条件である３００以下の温度で熱的に安定であり、レジストプロセスにより集積回路素子を製造するための下層膜として極めて望ましい特性を有する。

30

#### 【００１４】

また、（Ａ）有機ポリマーの重量減少率（４２０）は、９０重量％以上、好ましくは９５重量％以上、特に好ましくは９９重量％以上である。このような（Ａ）有機ポリマーを主体成分とする被膜は、４２０以下の温度で良好な熱分解性を有し、集積回路素子を形成する際に通常用いられるアッシング処理の必要がなく、簡便な熱処理のみで分解除去することが可能であり、また場合によりアッシング処理と熱処理とを併用する場合にも、アッシング処理の時間を極めて短時間とすることができる。したがって、このような被膜を下層膜として用いることにより、Low- $k$ 膜などの層間絶縁膜等の無機被膜にダメージを与えることがなく該下層膜を除去することができ、しかもLow- $k$ などの層間絶縁膜等の無機被膜およびそれを用いた集積回路素子の電気特性を劣化させることがない。

40

#### 【００１５】

本発明のレジスト下層膜形成組成物から形成される被膜のガラス転移温度は、好ましくは３００以上、さらに好ましくは３１０、特に好ましくは３２０以上である。この場合、該被膜がこのような高いガラス転移温度を有することにより、レジストの作製時に高温に曝されても、相転移に伴う大きな体積変化を示すことがなく、レジストの形状安定性を確保することができる。

#### 【００１６】

（Ａ）有機ポリマー

本発明における（Ａ）有機ポリマーとしては、得られる被膜が前記所定の重量減少率（

50

300) および重量減少率(420)を有する限り特に限定されるものでないが、例えば、ポリオレフィン、ポリアリーレン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリイミン、ポリスルフィド等の有機ポリマー、好ましくはポリオレフィン、ポリエーテル、ポリアミド、ポリイミド等を挙げることができる。

#### 【0017】

本発明における(A)有機ポリマーは、芳香族成分の含有率が、好ましくは20重量%以下、特に好ましくは15重量%以下であることが望ましい。この場合、(A)有機ポリマー中の芳香族成分の含有率が20重量%を越えると、重量減少率(420)が小さくなり、十分な熱分解性が得られないおそれがある。

10

ここでいう「芳香族成分」とは、ベンゼン環を少なくとも1つ有する化合物を意味し、例えばビフェニルのような2個以上のベンゼン環が縮合していない成分や、例えばナフタリン、アントラセン等のような縮合環を有する成分も含むことができる。(A)有機ポリマーにおいて、芳香族環状構造は単独でまたは2個以上が組み合わされて存在することができる。

また、芳香族成分中の各ベンゼン環を構成する炭素原子は、水素原子以外にも、例えば、アルキル基、水酸基、エーテル基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、イソシアナト基、ハロゲノ基、メルカプト基、チオール基、チオニル基、スルフォニル基、シリル基等の置換基と結合していてもよい。

本発明において、芳香族成分は、単独でまたは2種類以上を組み合わせる用いることができる。

20

#### 【0018】

さらに、本発明における(A)有機ポリマーは、は、脂環族成分の含有率が、好ましくは50重量%以上、特に好ましくは70重量%以上であることが望ましい。この場合、(A)有機ポリマー中の脂環族成分の含有率が50重量%未満であると、重量減少率(300)あるいは重量減少率(420)が本発明における所定の範囲を外れるおそれがある。

ここでいう「脂環族成分」とは、炭素原子が環状に結合した構造を少なくとも1つ有する炭素環式化合物のうち前記芳香族成分に属さないものを意味し、例えば、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロノナン環、シクロデカン環、シクロウンデカン環、シクロドデカン環等の脂環式環状構造を少なくとも1つ有する化合物を挙げることができる。(A)有機ポリマーにおいて、脂環族成分は単独でまたは2個以上が組み合わされて存在することができる。

30

#### 【0019】

また、脂環族成分は、芳香族性を示さない限りでは、炭素-炭素二重結合および/または炭素-炭素三重結合を1つ以上有することもでき、またその脂環式環状構造を構成する炭素原子の一部、好ましくは50%未満、特に好ましくは30%未満が、酸素原子、窒素原子、珪素原子、りん原子、いおう原子等の異項原子の1種類以上あるいは1個以上で置き換えられていてもよい。

40

さらに、脂環族成分中の各脂環式環状構造を構成する原子は、水素原子以外にも、例えば、アルキル基、水酸基、エーテル基、カルボニル基、カルボキシ基、エステル基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、イソシアナト基、ハロゲノ基、メルカプト基、チオール基、チオニル基、スルフォニル基、シリル基等の置換基と結合していてもよい。

本発明において、脂環族成分は、単独でまたは2種類以上を組み合わせる用いることができる。

#### 【0020】

本発明においては、(A)有機ポリマーの芳香族成分の含有率および脂環族成分の含有率が前記各条件とともに満たすことにより、レジスト作製時の耐熱性と熱分解性とのバランスに特に優れた下層膜を得ることができる。

50

本発明における（Ａ）有機ポリマーは種々の方法で合成することができ、例えば、重縮合、重付加等の逐次反応や、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合、開環重合等の連鎖反応で合成することができる。

本発明において、（Ａ）有機ポリマーは、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

#### 【００２１】

##### （Ｂ）有機溶媒

本発明における（Ｂ）有機溶媒は、沸点１６０以上、好ましくは１６０～２５０、特に好ましくは１６０～２３０のものである。

このような（Ｂ）有機溶媒としては、（Ａ）有機ポリマーおよび後述する添加剤を溶解し、適度の揮発性を有する限り、特に限定されるものではないが、例えば、

#### 【００２２】

酢酸ベンジル、ヒドロキシ酢酸エチル、乳酸ｎ-ブチル、エトキシ酢酸エチル、２-ヒドロキシ-３-メチル酪酸メチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸*i*-アミル、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メチル、３-エトキシプロピオン酸エチル、酪酸*n*-ブチル、酪酸*i*-アミル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、安息香酸エチル、サリチル酸メチル、

#### 【００２３】

N-メチルピロリドン、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、メシチレン、ジ-*n*-ヘキシルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-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、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、１-オクタノール、１-ノナノール、ベンジルアルコール、*n*-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-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-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、

#### 【００２４】

プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、３-メトキシブチルアセテート、N-メチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジアセトンアルコール、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、安息香酸メチル、安息香酸プロピル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールアセテート、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ブチルエーテルアセテート、３-メトキシブタノール、２-エチルブチルアセテート、２-エチルヘキシルアセテート、シクロヘキシルアセテート、２-(メトキシメトキシ)エタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール

等を挙げることができる、

#### 【００２５】

これらの（Ｂ）有機溶媒のうち、N-メチルピロリドン（沸点２０２）、N,N-ジエチルホルムアミド（沸点１７７～１７８）、N,N-ジメチルアセトアミド（沸点１６６．１）、N,N-ジエチルアセトアミド（沸点１８２）、メシチレン（沸点１６４．７２）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（沸点１６２）、ジエチレングリコールジエチルエーテル（沸点１８８．４）、ジプロピレングリコールジメチルエー

10

20

30

40

50

テル（沸点 175）、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、 $\gamma$ -ブチロラクトン（沸点 204）、ジイソブチルケトン（沸点 168.1）、メチルシクロヘキサノン（沸点 169 ~ 170.5）等が好ましい。

本発明において、(B)有機溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、本発明においては、(B)有機溶媒と相溶する沸点 160 未満の有機溶媒の1種以上を併用することができる。

#### 【0026】

本発明において、(B)有機溶媒の使用量は、得られる組成物の20重量%以上、好ましくは20 ~ 99.9重量%、特に好ましくは30 ~ 99重量%である。この場合、(B)有機溶媒の使用量を20重量%以上とすることにより、レジスト下層膜形成組成物を基板に塗布して乾燥する過程で、(A)有機ポリマーが十分な流動性を維持でき、下地基板のギャップを均質に充填して平坦化することができる。

また、(B)有機溶媒と相溶する沸点 160 未満の他の有機溶媒の使用割合は、(B)有機溶媒と該他の有機溶媒との合計に対して、通常、50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。

#### 【0027】

##### 添加剤

本発明のレジスト下層膜形成組成物には、本発明の所期の効果を損なわない限り、必要に応じて、架橋剤、バインダー樹脂、放射線吸収剤、界面活性剤、酸発生剤等の各種添加剤を配合することができる。

##### - 架橋剤 -

架橋剤は、例えば、形成される下層膜と、その上に形成されるレジスト被膜との間のインターミキシングを防止する役割を果たし、また組成物の塗布後のクラックを防止する役割も果たす成分である。

このような架橋剤としては、例えば、多核フェノール類、硬化剤等を挙げることができる。

#### 【0028】

前記多核フェノール類としては、例えば、4,4'-ビフェニルジオール、4,4'-メチレンビスフェノール、4,4'-エチリデンビスフェノール、ビスフェノールA等の2核フェノール類；4,4',4''-メチリデントリスフェノール、4,4'-[1-{4-(1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル)フェニル}エチリデン]ビスフェノール等の3核フェノール類；ノボラック等のポリフェノール類等を挙げることができる。

これらの多核フェノール類のうち、4,4'-[1-{4-(1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル)フェニル}エチリデン]ビスフェノール、ノボラック等が好ましい。

前記多核フェノール類は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0029】

また、前記硬化剤としては、例えば、2,3-トリレンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナート、3,4-トリレンジイソシアナート、3,5-トリレンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、1,4-シクロヘキサンジイソシアナート等のジイソシアナート類や、市販品として、エピコート812、同815、同826、同828、同834、同836、同871、同1001、同1004、同1007、同1009、同1031（商品名、油化シェレエポキシ（株）製）、アラルダイト6600、同6700、同6800、同502、同6071、同6084、同6097、同6099（商品名、チバガイギー社製）、DER331、同332、同333、同661、同644、同667（商品名、ダウケミカル社製）等のエポキシ化合物類；サイメル300、同301、同303、同350、同370、同771、同325、同327、同703、同712、同701、同272、同202

、マイコート 506、同 508（商品名、三井サイアナミッド（株）製）等のメラミン系硬化剤；サイメル 1123、同 1123 - 10、同 1128、マイコート 102、同 105、同 106、同 130（商品名、三井サイアナミッド（株）製）等のベンゾグアナミン系硬化剤；サイメル 1170、同 1172（商品名、三井サイアナミッド（株）製）、ニカラック N 2702（商品名、三和ケミカル（株）製）等のグリコールウリル系硬化剤等を挙げることができる。

これらの硬化剤のうち、メラミン系硬化剤、グリコールウリル系硬化剤等が好ましい。

#### 【0030】

前記硬化剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

10

また、架橋剤として、多核フェノール類と硬化剤とを併用することもできる。

架橋剤の配合量は、（A）有機ポリマーとバインダー樹脂との合計 100 重量部当たり、通常、5，000 重量部以下、好ましくは 1，000 重量部以下である。

#### 【0031】

- バインダー樹脂 -

バインダー樹脂は、形成される下層膜と、その上に形成されるレジスト被膜との間のインターミキシングを防止する役割を果たし、また組成物の塗布後のクラックを防止する役割も果たす成分である。

このようなバインダー樹脂としては、（A）有機ポリマー以外の、種々の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を使用することができる。

20

#### 【0032】

前記熱可塑性樹脂としては、例えば、

ポリ（1，4 - ペンタジエン）、ポリ（1，4 - ヘキサジエン）、ポリ（1，5 - ヘキサジエン）等の非共役ジエン系重合体類；ポリ（メチルビニルケトン）、ポリ（芳香族ビニルケトン）、ポリ（環状ビニルケトン）等の不飽和ケトン系重合体類；ポリ（メタ）アクリル酸無水物、無水マレイン酸の共重合体等の不飽和カルボン酸無水物の重合体類；メチレンマロン酸ジエステル、イタコン酸ジエステル等の不飽和多価カルボン酸エステルの重合体類；ソルビン酸エステル、ムコン酸エステル等のジオレフィンカルボン酸エステルの重合体類；

#### 【0033】

（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸塩、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸チオエステル、（メタ）アクリル酸ハロゲン化物等の不飽和カルボン酸またはその誘導体の重合体類；（メタ）アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル等の（メタ）アクリロニトリルまたはその誘導体の重合体類；（メタ）アクリルアミド、N，N - ジメチル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミドまたはその誘導体の重合体類；スチリル金属化合物の重合体類；ビニルオキシ金属化合物の重合体類；

30

#### 【0034】

ポリ尿素類；ポリスルホン類；ポリアジン類；ポリアミン類；ポリ芳香族ケトン類；ポリイミド類；ポリベンゾイミダゾール類；ポリベンゾオキサゾール類；ポリベンゾチアゾール類；ポリアミノトリアゾール類；ポリオキサジアゾール類；ポリピラゾール類；ポリテトラゾール類；ポリキノキサリン類；ポリトリアジン類；ポリベンゾオキサジノン類；ポリキノリン類；ポリアントラゾリン類等を挙げることができる。

40

#### 【0035】

また、前記熱硬化性樹脂は、レジスト下層膜形成組成物を基板に塗布後の加熱により硬化して溶媒に不溶となり、レジスト被膜との間のインターミキシングを防止する作用を有する成分であり、バインダー樹脂として好ましく使用することができる。

このような熱硬化性樹脂としては、例えば、熱硬化性アクリル系樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミノ樹脂、芳香族炭化水素樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂等を挙げることができる。

50



【 0 0 3 6 】

前記バインダー樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

バインダー樹脂の配合量は、(A)有機ポリマーとバインダー樹脂との合計100重量部当たり、通常、20重量部以下、好ましくは10重量部以下である。

【 0 0 3 7 】

- 放射線吸収剤 -

放射線吸収剤は、形成される下層膜の反射防止能を調整する目的で添加される成分である。

このような放射線吸収剤としては、例えば、油溶性染料、分散染料、塩基性染料、メチン系染料、ピラゾール系染料、イミダゾール系染料、ヒドロキシアゾ系染料等の染料；ピクシン誘導体、ノルピクシン、スチルベン、4、4'-ジアミノスチルベン誘導体、クマリン誘導体、ピラゾリン誘導体等の蛍光増白剤；ヒドロキシアゾ系染料、チヌピン234（商品名、チバガイギー社製）、チヌピン1130（商品名、チバガイギー社製）等の紫外線吸収剤；アントラセン誘導体、アントラキノン誘導体等の芳香族化合物等を挙げることができる。

前記放射線吸収剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

放射線吸収剤の配合量は、(A)有機ポリマーとバインダー樹脂との合計100重量部当たり、通常、100重量部以下、好ましくは50重量部以下である。

【 0 0 3 8 】

- 界面活性剤 -

界面活性剤は、組成物の塗布性、ストリーション、ぬれ性や、形成される下層膜の現像性等を改良する作用を有する成分である。

このような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オレイルエーテル、ポリオキシエチレン - n - オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン - n - ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤や、市販品として、オルガノシロキサンポリマーであるＫＰ３４１（商品名、信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体であるポリフロ－Ｎｏ．７５、同Ｎｏ．９５（商品名、共栄社化学（株）製）、エフトップＥＦ１０１、同ＥＦ２０４、同ＥＦ３０３、同ＥＦ３５２（商品名、トーケムプロダクツ社製）、メガファックＦ１７１、同Ｆ１７２、同Ｆ１７３（商品名、大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードＦＣ４３０、同ＦＣ４３１、同ＦＣ１３５、同ＦＣ９３（商品名、住友スリーエム（株）製）、アサヒガードＡＧ７１０、サーフロンＳ３８２、同ＳＣ１０１、同ＳＣ１０２、同ＳＣ１０３、同ＳＣ１０４、同ＳＣ１０５、同ＳＣ１０６（商品名、旭硝子（株）製）等を挙げることができる。

前記界面活性剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

界面活性剤の配合量は、(A)有機ポリマーとバインダー樹脂との合計100重量部当たり、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下である。

【 0 0 3 9 】

- ラジカル発生剤 -

ラジカル発生剤は、形成される下層膜の架橋反応を促進させ、弾性率などの被膜特性を調整する作用を有する成分である。

このようなラジカル発生剤としては、特に制限されるものではないが、例えば、ラジカル重合やパーオキサイド架橋に用いられるパーオキサイド類を挙げることができる。

【 0 0 4 0 】

前記パーオキサイド類としては、例えば、

イソブチリルパーオキシド、  
 ビス（ネオデカノイルパーオキシ）ジイソプロ  
 ピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、ジ - n プロピルパーオキシジカーボ  
 ネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチ  
 ルパーオキシネオデカノエート、ビス（4 - t - ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカ

ーボネート、 1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチルパーオキシネオデカノエート、 ジ ( 2 - エトキシエチルパーオキシ ) ジカーボネート、 ジ ( 2 - エチルヘキシルパーオキシ ) ジカーボネート、 t - ヘキシルパーオキシネオデカノエート、 ジメトキブチルパーオキシジカーボネート、 ジ ( 3 - メチル - 3 - メトキシブチルパーオキシ ) ジカーボネート、 t - ブチルパーオキシネオデカノエート、 2 , 4 - ジクロロベンゾイルパーオキサイド、 t - ヘキシルパーオキシピバレート、 t - ブチルパーオキシピバレート、 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、 オクタノイルパーオキサイド、 ラウロイルパーオキサイド、 ステアロイルパーオキサイド、 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエート、 スクシニックパーオキサイド、

【 0 0 4 1 】

10

2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ ( 2 - エチルヘキサノイルパーオキシ ) ヘキサン、 1 - シクロヘキシル - 1 - メチルエチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエート、 t - ヘキシルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエート、 t - ブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエート、 m - トルオイル・ベンゾイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、 t - ブチルパーオキシイソブチレート、ジ - t - ブチルパーオキシ - 2 - メチルシクロヘキサン、 1, 1 - ビス ( t - ヘキシルパーオキシ ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、 1, 1 - ビス ( t - ヘキシルパーオキシ ) シクロヘキサン、 1, 1 - ビス ( t - ブチルパーオキシ ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、 1, 1 - ビス ( t - ブチルパーオキシ ) シクロヘキサン、 2, 2 - ビス ( 4, 4 - ジ - t - ブチルパーオキシシクロヘキシル ) プロパン、 1, 1 - ビス ( t - ブチルパーオキシ ) シクロデカン、 t - ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 t - ブチルパーオキシマレイン酸、 t - ブチルパーオキシ - 3, 3, 5 - トリメチルヘキサノエート、 t - ブチルパーオキシラウレート、 2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ ( m - トルオイルパーオキシ ) ヘキサン、

【 0 0 4 2 】

t - ブチルパーオキシ・イソプロピルカーボネート、t - ブチルパーオキシ・2 - エチルヘキシルカーボネート、t - ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、t - ブチルパーオキシアセテート、2, 2 - ビス (t - ブチルパーオキシ) ブタン、t - ブチルパーオキシベンゾエート、n - ブチル - 4, 4 - ビス (t - ブチルパーオキシ) パレレート、ジ - t - ブチルパーオキシイソフタレート、  
、  
 - ビス (t - ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ヘキサン、t - ブチルクミルパーオキサイド、ジ - t - ブチルパーオキサイド、p - メンタンヒドロパーオキサイド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ヘキシン - 3、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、t - ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、t - ヘキシルヒドロパーオキサイド、t - ブチルヒドロパーオキサイド  
等を挙げることができる。

【 0 0 4 3 】

前記パーオキサイドは、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

ラジカル発生剤の配合量は、(A)有機ポリマーとバインダー樹脂との合計100重量部当たり、通常、100重量部以下、好ましくは80重量部以下である。

【 0 0 4 4 】

- 酸発生剤 -

酸発生剤は、形成される下層膜の架橋反応を促進させ、弾性率などの被膜特性を調整する作用を有する成分である。

このような酸発生剤としては、感放射線性発生剤あるいは熱酸発生剤を使用することができる。

前記感放射線性酸發生剤としては、例えば、

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフ

ェニルヨードニウム  $n$  - ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムナフタレンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 10 - カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、

ビス (4  $t$  - ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (4  $t$  - ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロ  $n$  - ブタンスルホネート、ビス (4  $t$  - ブチルフェニル) ヨードニウムピレンスルホネート、ビス (4  $t$  - ブチルフェニル) ヨードニウム  $n$  - ドデシルベンゼンスルホネート、ビス (4  $t$  - ブチルフェニル) ヨードニウムナフタレンスルホネート、ビス (4  $t$  - ブチルフェニル) ヨードニウム 10 - カンファースルホネート、ビス (4  $t$  - ブチルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、

10

# 【0045】

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ  $n$  - ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムピレンスルホネート、トリフェニルスルホニウム  $n$  - ドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 10 - カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、

4 - ヒドロキシフェニル・フェニル・メチルスルホニウム  $p$  - トルエンスルホネート、4 - ヒドロキシフェニル・ベンジル・メチルスルホニウム  $p$  - トルエンスルホネート、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ネート、2 - オキソシクロヘキシル・ジ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ネート、2 - オキソシクロヘキシル・ジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

20

# 【0046】

1 - ナフチル・ジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - ナフチル・ジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - シアノ - 1 - ナフチル・ジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - シアノ - 1 - ナフチル・ジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - ニトロ - 1 - ナフチル・ジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - ニトロ - 1 - ナフチル・ジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - メチル - 1 - ナフチル・ジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - メチル - 1 - ナフチル・ジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - ヒドロキシ - 1 - ナフチル・ジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - ヒドロキシ - 1 - ナフチル・ジエチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、

30

# 【0047】

1 - (4 - ヒドロキシ - 1 - ナフチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - (4 - メトキシ - 1 - ナフチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - (4 - エトキシ - 1 - ナフチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - (4 - メトキシメトキシ - 1 - ナフチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - (4 - エトキシメトキシ - 1 - ナフチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - (4 - エトキシエトキシ) - 1 - ナフチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - (4 - (2 - メトキシエトキシ) - 1 - ナフチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - (4 - メトキシカルボニルオキシ - 1 - ナフチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - (4 - エトキシカルボニルオキシ - 1 - ナフチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、

40

# 【0048】

1 - (4 -  $n$  - プロポキシカルボニルオキシ - 1 - ナフチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - (4 -  $i$  - プロポキシカルボニルオキシ - 1 - ナフチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - (4 -  $n$

50

- ブトキカルボニルオキシ - 1 - ナフチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - (4 - t - ブトキシカルボニルオキシ - 1 - ナフチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - { 4 - (2 - テトラヒドロフラニルオキシ) - 1 - ナフチル } テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - { 4 - (2 - テトラヒドロピラニルオキシ) - 1 - ナフチル } テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - (4 - ベンジルオキシ - 1 - ナフチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1 - (1 - ナフチルアセトメチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート等のオニウム塩化合物；

#### 【0049】

10

フェニル・ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - メトキシフェニル・ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、1 - ナフチル・ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン等のハロゲン含有化合物；

1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホニルクロリド、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホニルクロリド、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステルまたは1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル等のジアゾケトン化合物；

4 - トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等のスルホン化合物；

ベンゾイントシレート、ピロガロールのトリス(トリフルオロメタンスルホネート)、ニトロベンジル - 9, 10 - ジエトキシアントラセン - 2 - スルホネート、N - (トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2, 2, 1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボジイミド、N - ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホネート、1, 8 - ナフタレンジカルボン酸イミドトリフルオロメタンスルホネート等のスルホン酸化合物等を挙げることができる。

20

前記感放射線性酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0050】

また、前記熱酸発生剤としては、例えば、2, 4, 4, 6 - テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2 - ニトロベンジルトシレート、アルキルスルホネート等を挙げることができる。

30

前記熱酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0051】

また、酸発生剤として、感放射線性酸発生剤と熱酸発生剤とを併用することもできる。

酸発生剤の配合量は、(A)有機ポリマーとバインダー樹脂との合計100重量部当たり、通常、5, 000重量部以下、好ましくは1, 000重量部以下である。

#### 【0052】

- その他の添加剤 -

さらに、その他の添加剤として、保存安定剤、消泡剤、接着助剤等を挙げることができる。

40

#### 【0053】

##### レジスト下層膜

本発明のレジスト下層膜は、本発明のレジスト下層膜形成組成物から形成されるものであり、レジストプロセスに用いられて、例えば、シリコン系酸化膜やLow-kなどの層間絶縁膜等の無機被膜上に形成されるものである。

本発明のレジスト下層膜は、例えば、後述するパターン形成方法の1)の工程に記載する方法により形成することができる。

本発明のレジスト下層膜は、特に、高集積度の集積回路素子の製造に極めて好適に使用することができる。

なお、本発明のレジスト下層膜と同一組成を有する下層膜は、該下層膜上にSOG(ス

50

ピン・オン・ガラス)等のシリコン系酸化膜などの中間層を設け、さらに該中間層上にレジスト被膜を形成したレジストを用いる多層レジストプロセスにも好適に使用することができるものである。

#### 【0054】

#### パターン形成方法

本発明のパターン形成方法は、本発明のレジスト下層膜上にレジスト被膜を形成してレジストを作製する工程、該レジストにパターンを形成する工程およびパターンが形成された該レジスト下層膜を熱分解する工程を有するものであり、より具体的には、例えば、下記1)~7)の工程を有する。

#### 【0055】

- 1) 基板上に形成した層間絶縁膜等の無機被膜上に、レジスト下層膜形成組成物を塗布し、得られた塗膜をバークして、レジスト下層膜を形成する工程；
- 2) 得られたレジスト下層膜上にレジスト組成物を塗布し、得られた塗膜をバークしてレジスト被膜を形成することにより、レジストを作製する工程；
- 3) レジスト被膜に、露光用マスクを介して露光する工程；
- 4) 露光したレジスト被膜を現像して、パターンを形成することにより、マスクパターン(i)を得る工程；
- 5) マスクパターン(i)をマスクとして、アッシングにより処理して、レジスト下層膜にパターンを形成することにより、レジストにパターンを形成して、マスクパターン(ii)を得る工程；
- 6) マスクパターン(ii)をマスクとして、RIEにより処理して、無機被膜にパターンを形成する工程；並びに
- 7) 熱処理することにより、マスクパターン(ii)のレジスト下層膜を分解除去する工程。

#### 【0056】

以下、これらの工程についてさらに詳細に説明する。

1)の工程において、レジスト下層膜形成組成物の塗布は、例えば、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の方法により実施することができる。

その後、塗膜をバークして、(B)有機溶媒を揮発させることにより、レジスト下層膜を形成する。この際のバーク温度は、通常、90~350 程度、好ましくは150~300 である。

このようにして形成されるレジスト下層膜の膜厚は、通常、100~100,000、好ましくは500~10,000 である。

#### 【0057】

次いで、2)の工程において、レジスト下層膜上に、レジスト組成物を溶液として、レジスト被膜が所定の膜厚となるように塗布したのち、バークして溶剤を揮発させることにより、レジスト被膜を形成する。この際のバーク温度は、使用されるレジスト組成物の種類等に応じて適宜調整されるが、通常、30~200 程度、好ましくは50~150 である。

レジスト組成物をレジスト下層膜上に塗布する際には、レジスト組成物を適当な溶剤に、固形分濃度が例えば5~50重量%となるように溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過して調製した溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の方法により塗布する。

#### 【0058】

前記レジスト組成物としては、例えば、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド系感光剤とからなるポジ型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂と感放射線性架橋剤とからなるネガ型レジスト組成物、感放射線性酸発生剤を含有するポジ型またはネガ型の化学増幅型レジスト組成物等を挙げることができる。なお、これらのレジスト組成物の溶液として、市販のレジスト溶液をそのまま使用してもよい。

#### 【0059】

次いで、３）の工程において、レジスト被膜に、露光用マスクを介して選択的に露光する。

露光に用いられる放射線としては、使用するレジスト組成物の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、 $\gamma$ 線、分子線、イオンビーム等から適宜選択して使用されるが、好ましい放射線は遠紫外線であり、特に、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）あるいはF<sub>2</sub>エキシマレーザー（波長157nm）が好ましい。

#### 【0060】

次いで、４）の工程において、露光後のレジスト被膜を現像したのち、洗浄し、乾燥することにより、レジスト被膜に所定のパターンを形成して、マスクパターン（i）を得る。この際、解像度、パターン形状、現像性等をさらに向上させるため、露光後の現像に先立って露光後バークを行ってもよい。

この工程で使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビスクロ-[4.3.0]-5-ノネン等の１種以上を溶解したアルカリ性水溶液を挙げることができる。

また、これらの現像液には、水溶性有機溶剤、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や、界面活性剤を適量添加することもできる。

#### 【0061】

次いで、５）の工程において、マスクパターン（i）をマスクとして、例えば酸素等のガスプラズマを用いるアッシングにより処理して、レジスト下層膜に所定のパターンを形成するとともに、マスクパターン（i）を除去して、マスクパターン（ii）を得る。

#### 【0062】

次いで、６）の工程において、マスクパターン（ii）をマスクとして、フッ素プラズマ、塩素プラズマ、臭素プラズマ等のガスプラズマを用いるRIEにより処理して、無機被膜に所定のパターンを形成する。

#### 【0063】

次いで、７）の工程において、マスクパターン（ii）のレジスト下層膜を熱処理することにより、分解除去する。この際の加熱温度は、好ましくは350～600、特に好ましくは350～500である。

また、レジスト下層膜を熱処理する際の雰囲気は、大気中、不活性ガス中、還元性ガス中または真空中でもよく、あるいは大気、不活性ガスおよび還元性ガスの何れか少なくとも２種以上の混合物でもよいが、好ましくは不活性雰囲気ガスおよび／または還元性ガス雰囲気であり、さらには不活性ガスおよび／または還元性ガスをプラズマ状態とした雰囲気を用いることもできる。

#### 【0064】

前記不活性ガスとしては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等の希ガス類や窒素等の単独または２種以上の混合物を挙げることができ、好ましくは窒素、アルゴンおよびヘリウムの群の１種以上である。

これらの不活性ガスの純度は、通常、99.9%以上、好ましくは99.99%以上、さらに好ましくは99.999%以上である。

また、前記還元性ガスとしては、例えば、水素、一酸化炭素、メタン等を挙げることができ、特に好ましくは水素である。

さらに、真空雰囲気としては、通常、100Torr以下、好ましくは10Torr以下、特に好ましくは1Torr以下が用いられる。

但し、本発明のパターン形成方法は、前述した方法に限定されるものではない。

## 【発明の効果】

## 【0065】

本発明のレジスト下層膜形成組成物から形成した本発明のレジスト下層膜は、レジストを作製する際の通常の加熱条件下で熱的に安定であるとともに、パターンを形成する際に簡便な熱処理のみで分解除去することが可能であり、アッシング処理の必要がなく、またアッシング処理を熱処理と組み合わせて行う場合にもアッシング時間を極めて短くすることができ、しかもギャップの充填性能にも優れている。

また、当該レジスト下層膜を用いる本発明のパターン形成方法によると、下層膜の除去時にLow-kなどの層間絶縁膜等の無機被膜にダメージを与えることなく、かつ該層間絶縁膜等の無機被膜の電気特性を低下させることもなく、微細なパターンを加工することができる。

したがって、本発明のレジスト下層膜形成組成物、レジスト下層膜およびパターン形成方法は、特に、高集積度の集積回路素子の製造分野に寄与するところが大である。

## 【実施例】

## 【0066】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものではない。

実施例1、実施例2および比較例1の各下層膜形成組成物を用い、下記(イ)の方法によりパターンを形成して、下記(ロ)の要領で評価を行った。

(イ) KrFエキシマレーザーを用いるパターン形成方法

レジストの作製

直径8インチのシリコンウエハーからなり、その表面に直径100nmで深さ400nmの円筒状のビアホールを有する厚さ400nmのSiO<sub>2</sub>膜が形成された基板上に、下層膜形成組成物を、ビア上部からの膜厚300nmの下層膜が得られるようにスピコートし、ホットプレート上にて、180℃で60秒間ベークしたのち、さらに300℃で120秒間ベークして、下層膜を形成した。

その後、該下層膜上に、KrFエキシマレーザー用ポジ型レジストの溶液(商品名KRFV180G、JSR(株)製)を、膜厚300nmのレジスト被膜が得られるようにスピコートしたのち、130℃のホットプレート上で60秒間ベークして、レジスト被膜を形成することにより、レジストを得た。

## 【0067】

マスクパターン(i)の形成

次いで、得られたレジスト被膜に、(株)ニコン製ステッパーNSR2005EX12B(露光波長248nm)を用いて、露光用マスクを介し、0.16μm幅のラインアンドスペースパターンを1対1の線幅で形成する露光時間(以下、「最適露光時間」という。)だけ露光を行った。その後、190℃のホットプレート上で60秒間ベークしたのち、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23℃で30秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のマスクパターン(i)を得た。

## 【0068】

マスクパターン(ii)の形成

次いで、得られたマスクパターン(i)をマスクとし、プラズマアッシング装置を用い、アッシングにより処理して、マスクパターン(ii)を得た。この際のアッシング条件は、ソースガスO<sub>2</sub> = 1,000SCCM、真空度90mTorr、励起電力密度1.0W/cm<sup>2</sup>、基板温度120℃とした。

## 【0069】

SiO<sub>2</sub>膜の加工

次いで、得られたマスクパターン(ii)をマスクとし、マグネトロン型反応性イオンエッチング装置を用い、RIEにより処理して、SiO<sub>2</sub>膜に所定のパターンを形成した。この際のエッチング条件は、ソースガスC<sub>4</sub>F<sub>8</sub> : Ar = 20 : 100SCCM、真空度90mTorr、励起電力密度1.0W/cm<sup>2</sup>、基板温度40℃とした。

## 【0070】

下層膜の熱処理

次いで、基板を窒素気流下、500℃で1時間加熱することにより、マスクパターン(ii)の下層膜を熱処理した。

## 【0071】

## (ロ) 下層膜の評価

充填性の評価

レジスト形成後の基板を走査型電子顕微鏡により観察して、ビアホールへの下層膜の充填具合を、ビアホール中にボイドが認められない場合を「合格」、認められる場合を「不合格」として評価した。

10

熱分解性の評価

下層膜の熱処理後の基板を走査型電子顕微鏡により観察して、SiO<sub>2</sub>膜上に下層膜が残存していない場合を「合格」、残存している場合を「不合格」として評価した。

## 【0072】

## 合成例1

窒素雰囲気下で、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン14.2g(0.1モル)をN-メチル-2-ピロリドン200ミリリットルに溶解したのち、25℃で、2,3,5-トリカルボキシシクロペンタン酢酸二無水物22.4g(0.1モル)を粉末として加え、攪拌しながら50℃に昇温して3時間反応させた。その後、反応溶液をアセトン中に注いでポリマーを凝固させ、凝固したポリマーを回収し、40℃で24時間乾燥して、(A)有機ポリマー33gを得た。

20

この(A)有機ポリマーの芳香族成分および脂環族成分の含有率を表1に示す。

また、この(A)有機ポリマーをN,N-ジメチルアセトアミドに溶解して、濃度12重量%のレジスト下層膜形成組成物(以下、「組成物(1)」という。)を得た。その後、組成物(1)をシリコンウエハー上にスピンコートしたのち、300℃で30分間ベーキングして、透明な被膜を得た。

この被膜の重量減少率(300℃)、重量減少率(420℃)およびガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を下記要領で測定した結果を表1に示す。

## 【0073】

重量減少率

熱重量測定法(TG)により、重量減少率(300℃)を窒素気流下で測定し、重量減少率(420℃)を水素ガスを5体積%含む窒素気流下で測定した。

30

ガラス転移温度

示差走査熱量測定法(DSC)により測定した。

## 【0074】

## 合成例2

100ミリリットルのガラス製耐圧ビンに、窒素雰囲気下で、乾燥トルエン56ミリリットル、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-スピロ無水コハク酸1.78g(10ミリモル)、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン8.46g(90ミリモル)、および分子量調整剤として1-ヘキセン84.2mg(1ミリモル)と1,5-シクロオクタジエン4.33mg(0.04ミリモル)を仕込み、耐圧ビンの口をゴムパッキン付き穴あき王冠でキャップしてシールした。

40

次いで、触媒として、予め六フッ化アンチモン酸とオクタン酸ニッケルとを、六フッ化アンチモン酸/Ni=1(モル比)として、-30℃で反応させた成分0.04モル、三フッ化ホウ素エチルエーテル錯体0.36ミリモルおよびトリエチルアルミニウム0.40ミリモルをこの順序に仕込み、30℃で3時間重合した。その後、反応溶液を乾燥塩化メチレン300ミリリットル中に注いでポリマーを凝固させ、凝固したポリマーを回収した。その後、このポリマーをトルエンに溶解し、塩化メチレン中に注いで再沈精製したのち、80℃で17時間減圧乾燥して、(A)有機ポリマー9gを得た。

この(A)有機ポリマーの芳香族成分および脂環族成分の含有率を表1に示す。

50



また、この（Ａ）有機ポリマーをメシチレンに溶解して、濃度１２重量％のレジスト下層膜形成組成物（以下、「組成物（２）」という。）を得た。その後、組成物（２）をシリコンウエハー上にスピンコートしたのち、３００ で３０分間バークして、透明な被膜を得た。

この被膜の重量減少率（３００ ）、重量減少率（４２０ ）およびガラス転移温度を合成例１と同様の要領で測定した結果を表１に示す。

【００７５】

比較合成例１

９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フロオレン３５．０４ｇ、５０重量％水酸化ナトリウム水溶液１６．００ｇおよびＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド１００ｇをフラスコに入れて、窒素雰囲気下、１４０ で５時間加熱した。この際、発生する水蒸気を系外に除去した。その後、反応溶液に２，４－ジクロロトルエン１６．０３ｇおよび塩化第一銅２．２ｇを加え、１６０ で８時間反応させた。その後、反応溶液を冷却し、不溶分をろ別したのち、メタノール中に注いでポリマーを凝固させ、凝固したポリマーをイオン交換水で十分洗浄した。その後、ポリマーをシクロヘキサノンに溶解し、不溶分をろ別したのち、アセトン中に注いでポリマーを凝固させ、凝固したポリマーを回収して、６０ の真空オーブン中で２４時間乾燥して、ポリマー３９ｇを得た。

このポリマーの芳香族成分および脂環族成分の含有率を表１に示す。

次いで、得られたポリマーをＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドに溶解して、濃度１２重量％の比較用組成物を得た。その後、この比較用組成物をシリコンウエハー上にスピンコートしたのち、３００ で３０分間バークして、透明な被膜を得た。

この被膜の重量減少率（３００ ）、重量減少率（４２０ ）およびガラス転移温度を合成例１に記載した要領で測定した結果を表１に示す。

【００７６】

実施例１

組成物（１）について、前記（イ）の要領でパターンを形成して、前記（ロ）の要領で評価を行った。評価結果を表１に示す。

【００７７】

実施例２

組成物（２）について、前記（イ）の要領でパターンを形成して、前記（ロ）の要領で評価を行った。評価結果を表１に示す。

【００７８】

比較例１

比較用組成物について、前記（イ）の要領でパターンを形成して、前記（ロ）の要領で評価を行った。評価結果を表１に示す。

【００７９】

【表１】

表 １

	重量減少率		Tg (°C)	芳香族成分 (重量%)	脂環族成分 (重量%)	充填性	熱分解性
	300°C	420°C					
実施例１	0.2	92	>300	0	91	合格	合格
実施例２	1.0	99	>300	0	100	合格	合格
比較例１	0.2	5	>300	90	0	不合格	不合格

---

フロントページの続き

(72)発明者 塩田 淳

東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号

J S R 株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA00 AB16 AD01 AD03 DA34 DA40

5F046 NA01 NA06 NA18