

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年7月27日 (27.07.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/077684 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/11 (2006.01)

H01L 21/027 (2006.01)

G03F 7/26 (2006.01)

H01L 21/3065 (2006.01)

丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/019585

(74) 代理人: 酒井 宏明 (SAKAI, Hiroaki); 〒1006019 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号 霞が関ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日:

2005 年 10 月 25 日 (25.10.2005)

(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 2005-011596 2005 年 1 月 19 日 (19.01.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤井 恭 (FUJII, Yasushi) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). ▲萩▼原 三雄 (HAGIHARA, Mitsuo) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 坂本 好謙 (SAKAMOTO, Yoshinori) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 山下 直紀 (YAMASHITA, Naoki) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

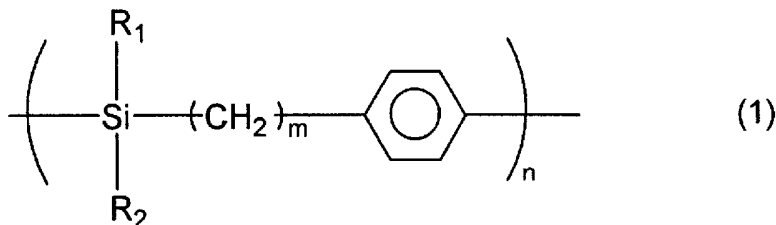
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SILYLPHENYLENE POLYMER COMPOSITION FOR THE FORMATION OF INTERLAYERS AND PROCESS FOR THE FORMATION OF PATTERNS BY USING THE SAME

(54) 発明の名称: シリルフェニレン系ポリマーを含有する中間層形成用組成物およびそれを用いたパターン形成方法

(57) Abstract: A composition for the formation of interlayers which are improved in etching resistance and in the ability to inhibit the reflection of a short-wavelength light (the ability to absorb a short -wavelength light). The composition comprises a silylphenylene polymer (A) comprising repeating units represented by the general formula (1): (1) (wherein R₁ and R₂ are each independently hydrogen or alkyl of 1 to 20 carbon atoms; and m and n are each an integer corresponding to the number of repeating units) and a solvent (B).

/ 続葉有 /

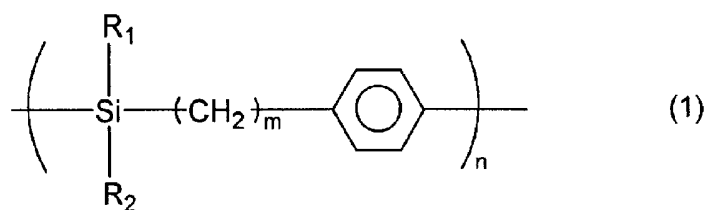
WO 2006/077684 A1



(57) 要約:

耐エッチング特性や、短波長光に対する反射防止能(短波長光の吸収能)を改善した中間層形成用組成物を提供する。中間層形成用組成物を、下記一般式(1)

【化1】



(式中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立して水素または炭素数1～20のアルキル基であり、 m および n は繰り返し単位数を表す整数である。)

で表される繰り返し単位を有するシリルフェニレン系ポリマー(A)と、

溶剤(B)と、

を少なくとも含有させて構成する。

明 細 書

シリルフェニレン系ポリマーを含有する中間層形成用組成物およびそれを用いたパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリルフェニレン系ポリマーを含有する中間層形成用組成物およびそれを用いたパターン形成方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、被加工層とホトレジスト層との間に形成される中間層（ハードマスク）を形成するための組成物であって、上記ホトレジスト層をパターンニングする際に使用される露光光の反射を防止することができるとともに、ホトレジスト層および被加工層に対して十分なエッチングレート差を有する中間層を形成するための組成物およびそれを用いたパターン形成方法に関するものである。

背景技術

[0002] 集積回路素子の製造においては、高集積度の集積回路を得るために、リソグラフィプロセスにおける加工サイズの微細化が進んでいる。このリソグラフィプロセスは、被加工層上にホトレジスト組成物を塗布、露光、現像してレジストパターンを形成し、そのレジストパターンを配線層、誘電体層等の被加工膜に転写する方法である。

[0003] 従来、レジストパターンから露出した被加工膜の露出領域は、ドライエッチングによって除去されていた。しかし、レジスト層（以下、「レジストパターン」ともいう。）は、加工サイズの微細化に伴う露光光源の短波長化等により薄膜化されており、十分なドライエッチング耐性を確保できず、被加工膜の高精度な加工が困難となっている。

[0004] そこで、現在、レジストパターンを被加工膜へ精度良く転写するために、中間層（ハードマスク）が被加工膜とホトレジスト層との間に挿入されることが検討されるようになっている。例えば、被加工膜上に、シリコンとシリコンとの結合を主鎖に有する有機シリコン化合物を含有し、ガラス転移温度が0℃以上の有機シリコン膜を形成する工程等を含むことにより、寸法制御性よくパターンを形成することを可能とするパターン形成方法が、公開されている（例えば、特許文献1参照）。

[0005] 特許文献1：特開平10-209134号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、中間層の耐エッチング特性や、短波長光に対する反射防止能(短波長光の吸収能)などのパターンニングを考慮した諸特性の改善は不十分であり、これらの特性を同時に満足させる中間層形成用組成物が求められている。

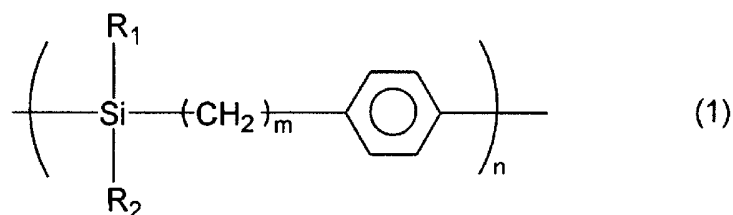
[0007] そこで、本発明は上記問題点に鑑みてなされたもので、耐エッチング特性や、短波長光に対する反射防止能(短波長光の吸収能)を改善した中間層形成用組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題解決のため、中間層形成用組成物の開発に着手した結果、

下記一般式(1)

[化1]



(式中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立して水素または炭素数1～20のアルキル基であり、 m および n は繰り返し単位数を表す整数である。)

で表される繰り返し単位を有するシリルフェニレン系ポリマー(A)と、

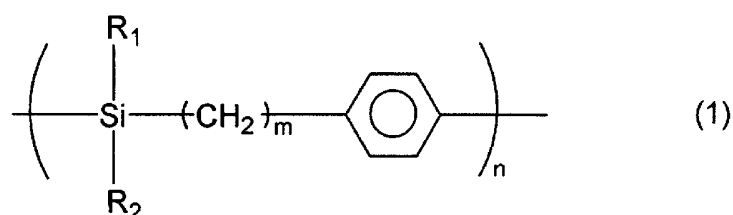
溶剤(B)と、

を少なくとも含有して中間層形成用組成物を構成して使用すれば、上記問題点を解決する良好な作用および効果が得られることを知るに至った。

[0009] すなわち、本発明にかかる中間層形成用組成物は、

下記一般式(1)

[化2]



(式中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立して水素または炭素数1～20のアルキル基であり、 m および n は繰り返し単位数を表す整数である。)

で表される繰り返し単位を有するシリルフェニレン系ポリマー(A)と、
溶剤(B)と、

を少なくとも含有してなることを特徴とする。

[0010] 上記構成を特徴とする本発明によれば、短波長光線の反射を防止することができ、ホトレジスト層および被加工層に対して十分なエッチングレートの差を有する中間層を形成することができる中間層形成用組成物を提供することができる。

[0011] また、本発明のパターン形成方法は、上記中間層形成用組成物を被加工膜上に塗布し、中間層を形成する中間層形成工程と、上記中間層形成工程で形成された中間層上に、レジストパターンを形成するレジストパターン形成工程と、上記レジストパターン形成工程で形成されたレジストパターンをマスクとして、上記中間層をドライエッチングする中間層エッチング工程と、を含むことを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明の中間層形成用組成物を用いることにより、寸法精度の高いパターンを形成することができる。また、短波長光線の反射を防止することができ、ホトレジスト層および被加工層に対して十分なエッチングレートの差を有する。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、本発明の中間層形成用組成物から形成された中間層および Th. SiO_2 膜のエッチングレートを示すグラフである。

[図2]図2は、本発明の中間層形成用組成物から形成された中間層、Poly-Si膜およびCVD- SiO_2 膜のエッチングレートを示すグラフである。

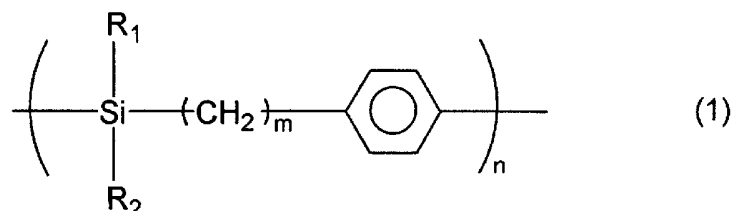
発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下、本発明の実施形態を説明する。

本発明の中間層(ハードマスク)形成用組成物は、

下記一般式(1)

[化3]



(式中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立して水素または炭素数1～20のアルキル基であり、 m および n は繰り返し単位数を表す整数である。)

で表される繰り返し単位を有するシリルフェニレン系ポリマー(A)と、

溶剤(B)と、

を少なくとも含有することを特徴とする。

[0015] [1]シリルフェニレン系ポリマー(A)

本発明に用いられるシリルフェニレン系ポリマー(A)は、上記一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリマーである。

[0016] 上記 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立して水素または炭素数1～20のアルキル基である。このようなアルキル基としては、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、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、 n -オクチル基等が挙げられ、中でもメチル基、プロピル基が好ましい。

[0017] 上記一般式(1)中の R_1 と R_2 とは互いに異なっていることが好ましい。それは、 R_1 と R_2 とが互いに異なっていると、このポリマー(A)の溶剤(B)への溶解性をコントロールすることができるからである。 R_1 と R_2 との好適な組み合わせは、 R_1 と R_2 との炭素数の差が2以上となる組み合わせである。また、 R_1 および R_2 の少なくとも一方は、炭素数が10以下であることが好ましい。 R_1 と R_2 との組み合わせは、具体的には、例えば、メチル基とプロピル基との組み合わせ等が好ましい。

[0018] 上述のように R_1 と R_2 とを互いに異ならせることによって、ポリマー(A)の溶剤(B)への溶解性を、例えば1～2wt%であるものを10～40wt%程度にコントロールすること

ができる。ポリマー(A)の中でも、溶剤(B)への溶解性は、0.5wt%～50wt%のものが好ましく、1wt%～20wt%のものがより好ましい。

[0019] 上記中間層形成用組成物から形成される中間層(ハードマスク)の膜厚は、用途によって一律に限定することはできないが、その下限値が10nm以上、より好ましくは30nm以上であり、その上限値は1000nm以下、好ましく500nm以下、より好ましくは300nm以下である。

[0020] また、上述のようにポリマー(A)の溶剤(B)への溶解性をコントロールすることにより、中間層形成用組成物におけるポリマー濃度の調整が可能となり、このポリマー濃度により、形成される中間層(ハードマスク)の膜厚を調整することが容易となる。

[0021] また、本発明の中間層形成用組成物から形成される中間層(ハードマスク)は、繰り返し構造内に芳香環を有している上記一般式(1)の化合物を含んでいるため反射防止性能に優れている。特に193nm程度の短波長光線に対する反射防止性能に優れている。また、上記一般式(1)の化合物の主骨格がシリルフェニレン系材料であるため、ポリシリコン膜、酸化シリコン膜、チッ化シリコン膜等の無機被膜と比較して、エッチングガス、特に CF_4 、 C_2F_4 、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 SF_6 等のハロゲン化ガスに対するエッチング耐性に優れる。なお、この中間層(ハードマスク)上に形成されるレジスト層は、有機層であるため、このエッチングガスに対して上記中間層(ハードマスク)よりもエッチング耐性に優れる。

さらに、上記一般式(1)中のmを調整することにより、芳香環の割合を調整することができ、上記中間層形成用組成物から形成される中間層(ハードマスク)の吸収特性を適宜調節することができる。但し、上記一般式(1)中のmは、大きすぎると芳香環の数が少なくなるため、193nm付近における光の吸収量が減ってしまう。従って、mは0～20が好ましく、0～10であることがより好ましく、特に好ましいのは、m=0である。

[0022] 本発明の中間層形成用組成物に用いられるシリルフェニレン系ポリマー(A)は、一般式(1)中、nで表される繰り返し単位数が、1～200のものが好ましく、重量平均分子量が100～10000、好ましくは1000～5000の範囲のものが好適である。それは、主に、成膜性、膜の平坦性を確保することが容易となるからであり、エッチング耐性にも優れるからである。特に分子量が低すぎると、シリルフェニレン系ポリマー(A)が

揮発してしまい、成膜できない可能性がある。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法により測定することができる。

[0023] [2] 溶剤(B)

本発明に用いる溶剤(B)としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の一価アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等の多価アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、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、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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プロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールのモノエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロアルキルケトン、メチルイソアミルケトン等のケトン類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル(PGDM)、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、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メチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等の多価アルコールの水酸基をすべてアルキルエーテル化した多価アルコールエーテル類などが挙げられる。これらの中でも、シクロアルキルケトンまたはアルキレングリコールジアルキルエーテルがより好適である。さらに、アルキレングリコールジメチルエーテルとしては、PGDM(プロピレングリコールジメチルエーテル)が好適である。これらの有機溶剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。その配合量は、中間層形成用組成物全体量に対して70～99質量%の範囲が適当である。

[0024] 本発明の中間層形成用組成物には、上記シリルフェニレン系ポリマー(A)以外のポリマーとして、従来慣用のポリアリーレンエーテルなどの低誘電性ポリマーを混合し

て用いることができる。その場合の混合量は、混合後の組成物の短波長光に対する反射防止能が実用の範囲に納まる程度である必要がある。この従来の低誘電性ポリマーの混合割合により、エッチング速度を制御することができる。また、アルコキシシランの加水分解物および／または縮合物等のシロキサンポリマーを混合してもよい。

[0025] [3]パターン形成方法

本発明の中間層形成用組成物を用いたパターン形成方法の例を挙げる。

このパターン形成方法は、少なくとも以下の工程(i)～(iii)を有する。

(i) 本発明の中間層形成用組成物を被加工膜上に塗布し、中間層を形成する中間層形成工程。

(ii) 上記中間層形成工程で形成された中間層上にレジストパターンを形成するレジストパターン形成工程。

(iii) 上記レジストパターン形成工程で形成されたレジストパターンをマスクとして、中間層をドライエッチング処理する中間層エッチング工程。

[0026] さらに、以下の(iv)の工程を有することにより被加工層にパターンを形成することができる。

(iv) 中間層エッチング工程で得られた中間層をマスクとして、上記被加工膜をドライエッチング処理する被加工膜エッチング工程。

[0027] さらに、上記レジストパターン、中間層を剥離・除去する工程があってもよい。

以下に上記各工程を詳細に説明する。

[0028] 上記工程(i)における被加工膜には、ハロゲン化ガスに対するエッチングレートが上記中間層よりも大きいものが挙げられ、例えば、有機被膜、ならびにシリコン基板、ポリシリコン(poly-Si)膜、酸化シリコン(SiO_2)膜および窒化シリコン(Si_3N_4)膜等のシリコン系被膜、金属配線などの無機被膜が挙げられる。これらの被加工膜は、塗布法、CVD法等のいかなる方法で形成されたものであってもよい。

[0029] 上記中間層は、本発明の中間層形成用組成物を、被加工膜上に塗布し、加熱処理を行なって乾燥させることにより形成することができる。また、上記乾燥後に焼成処理を行なって硬化させてもよい。塗布方法としては、例えば、スプレー法、スピコート法、ディップコート法、ロールコート法など、任意の方法を用いることができる。中間

層の膜厚は、適用するデバイスにより適宜選択される。

[0030] 上記加熱処理は、例えば80～300℃程度のホットプレート上で1～6分程度行なえばよい。この加熱処理は好ましくは3段階以上、段階的に昇温することが好ましい。具体的には、大気中または窒素などの不活性ガス雰囲気中、70～120℃程度のホットプレート上で30秒～2分程度第1回目の乾燥処理を行なった後、130～220℃程度で30秒～2分程度第2回目の乾燥処理を行い、さらに150～300℃程度で30秒～2分程度第3回目の乾燥処理を行なう加熱処理が挙げられる。このようにして3段階以上、好ましくは3～6段階程度の段階的な乾燥処理を行なうことによって、塗膜の表面を均一とすることができる。

[0031] 上記加熱処理された塗膜は、次に焼成処理を施してもよい。焼成は、例えば300～400℃程度の温度で、窒素雰囲気中等で行なえばよい。

また、上記被加工膜と中間層との間に下層膜を設けてもよい。

[0032] 上記工程(ii)で形成されるレジストパターンは、例えば、上記中間層上にホトレジストを塗布し、乾燥させてホトレジスト層を形成し、このホトレジスト層を、露光、現像することにより形成することができる。なお、本願の中間層形成用組成物から形成される中間層は、特に193nm付近の波長の光に対する反射防止能を有しており、上記ホトレジストとしてArFレジストを用いることにより良好なレジストパターンを形成することができる。また、上記中間層とホトレジスト層との間に反射防止膜等を設けてもよい。これにより、他の波長の露光光であっても上記反射防止膜を変更することにより露光光の反射を抑制して良好なレジストパターンを形成することができる。

なお、露光、現像処理は、通常のリソグラフィーで常用のプロセスを用いることができる。

[0033] 上記工程(iii)におけるドライエッチング処理で用いられるエッチングガスとしては、例えばハロゲン化ガスを含むガス等が挙げられる。このようなハロゲン化ガスとしては、レジストパターンよりも中間層に対するエッチングレートが大きくなるものを適宜選択して使用することができる。このようなハロゲン化ガスとしては、具体的には、例えば C_4F_8 、 CH_2F_2 等が挙げられる。このようなエッチングガスを用いることにより、レジストパターンの腐食を抑制しつつ、中間層をエッチングすることができ、レジストパターンを中

間層に転写することができる。

- [0034] 上記工程 (iv) におけるドライエッチング処理で用いられるエッチングガスとしては、ハロゲン化ガスが好ましく、例えば CF_4 、 C_2F_6 、 CHF_3 、 CH_2F_2 、 SF_6 等が挙げられる。
- 本発明の中間層形成用組成物により形成された中間層を使用した場合、無機被膜、特にシリコン系被膜にパターンを形成することが容易となる。

実施例

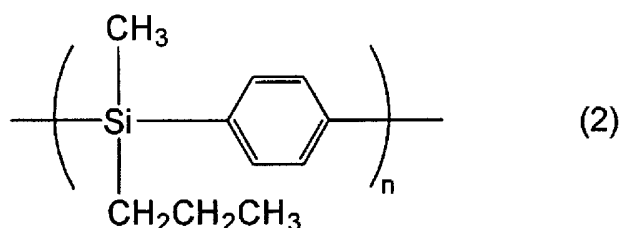
- [0035] 以下、本発明の実施例を示し、本発明について更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、使用した試薬については特に記載したものを除いては、一般に市販しているものを用いた。

- [0036] (実施例1)

[193nm波長光での吸光度、屈折率、反射率]

本実施例では、下記化学式(2)の繰り返し単位を有し、分子量4000のシリルフェニレン系ポリマー(A1)を用いた。

- [0037] [化4]



(式中、nは繰り返し単位数を表す整数である。)

- [0038] このポリマー(A1)のプロピレングリコールジメチルエーテル(PGDM)3質量%溶液(中間層形成用組成物)を調製した。
- [0039] 上述の中間層形成用組成物をスピコート法によってシリコンウェハ上に塗布し、ホットプレート上で大気中、80℃、1分間の加熱処理を行った。次いで、150℃で1分間、さらに340℃で1分間の加熱処理を行った(乾燥処理)。得られた被膜(中間層(ハードマスク))の膜厚は、35nmであった。
- [0040] 分光エリプソメータ「WOOLLAM」(J. A. WOOLLAM製)を用いて193nmでの吸光度(k)、屈折率(n)を測定した。その結果、吸光度は0.666、屈折率は1.518であった。次いで、この吸光度および屈折率を用いて反射率シミュレーションを行な

った。その結果、波長40nmでの反射率は、0.82%であった。これらの結果より、吸光度、屈折率、反射率すべて良好であることが確認された。

[0041] (実施例2)

[ドライエッチング試験]

実施例1と同様にして被膜(中間層(ハードマスク))を得た。得られた中間層に対してドライエッチング処理を行ない、処理前後での膜厚変化を測定しエッチングレートを求めた。

[0042] 上記ドライエッチング処理は、以下の通りに行なった。

(1) $\text{CF}_4/\text{CHF}_3/\text{He}$ からなるエッチャー(流量:120sccm)を用い、 CHF_3 の量を変化させて、温度20~25℃、出力700W、圧力300mTorrの条件下において、上記被膜について60秒間のドライエッチングを行なった。その結果を図1に示す。ここで、図1は、本発明の中間層形成用組成物から形成された中間層およびTh. SiO_2 膜(熱酸化により形成されたシリコン酸化膜)のエッチングレートを示すグラフである。

[0043] (2) CF_6/O_2 からなるエッチングガス(流量:110sccm)を用い、 CF_6/O_2 の割合を変えて、温度100℃、出力500W、圧力500mTorr下の条件下において、60秒間のドライエッチングを行なった。その結果を図2に示す。ここで、図2は、本発明の中間層形成用組成物から形成された中間層、Poly-Si膜およびCVD- Si_3O_4 膜(CVD法で形成した Si_3N_4 膜)のエッチングレートを示すグラフである。

[0044] (比較例1)

[ドライエッチング試験]

実施例2の(1)と同様にして、Th. SiO_2 膜に対してドライエッチング処理を行ない、エッチングレートを測定した。その結果を図1に示す。

[0045] (比較例2)

[ドライエッチング試験]

実施例2の(2)と同様にして、Poly-Si膜およびCVD- Si_3N_4 膜に対してドライエッチング処理を行い、エッチングレートを測定した。その結果を図2に示す。

[0046] 以上実施例1、2および比較例1、2より、本発明の中間層形成用組成物から形成された中間層は、Th. SiO_2 膜、Poly-Si膜、およびCVD- Si_3N_4 膜と比べてエッチン

グ耐性があることが認められた。

[0047] (実施例3)

[パターン形状の評価]

実施例1と同様にして塗布液(中間層形成用組成物)を得た。得られた中間層形成用組成物をスピコート法によってTh. SiO₂膜上に塗布し、ホットプレート上で大気中、80℃、1分間の加熱処理を行った。次いで、150℃で1分間、さらに320℃で1分間の加熱処理を行った(乾燥処理)。得られた中間層の膜厚は、35nmであった。上記中間層の上に、アセタール系のArFレジスト組成物を回転塗布し、105℃にて90秒間加熱処理し、膜厚1200nmのArFレジスト層を形成した。この基板に対して、N SR S-306C(ニコン社製)を用いて露光処理し、続いて2.38wt%TMAH(水酸化テトラメチルアンモニウム)水溶液にて60秒間の現像処理を行い、レジストパターン(レジスト層)を形成した。その結果、良好なレジストパターンが形成された。

[0048] 次いで、CF₆/Ar(流量:10/100sccm)からなるエッチングガスを用いて、温度-10℃、出力1600/50W、圧力3mTorrの条件下において、上記中間層をドライエッチングすることにより、上記レジストパターンを上記中間層に転写した。その結果、レジストパターンが中間層に良好に転写された。

[0049] さらに、C₄F₈/CH₂F₂/O₂/Ar(流量:7/31/2/100sccm)からなるエッチングガスを用いて、温度20℃、出力1600/150W、圧力3mTorrの条件下において、上述のようにして得られた転写中間層を介して下層のTh. SiO₂膜のエッチングを行った。その結果、良好なパターンが形成された。最終的に、ラインアンドスペース(L/S)=218/58nm、238/51nm、230/82nmのパターンを形成することができた。

[0050] (実施例4)

[パターン形状の評価]

本実施例では、上記化学式(2)の繰り返し単位を有し、分子量1000のシリルフェニレン系ポリマー(A2)を用いた。

[0051] このポリマー(A2)1.0gのプロピレングリコールジメチルエーテル(PGDM)3質量%溶液(中間層形成用組成物)を調製した。

[0052] 上述の中間層形成用組成物をスピンコート法によってTh. SiO₂膜上に塗布し、ホットプレート上で大気中、80℃、1分間の加熱処理を行った。次いで150℃で1分間、さらに320℃で1分間の加熱処理を行った（乾燥処理）。

[0053] 実施例3と同様にして、レジストパターンを形成した。次いで、中間層を実施例3と同様にしてエッチングした。さらに、実施例3と同様にして得られた転写中間層を介して下層のTh. SiO₂膜をエッチングした。その結果、どの過程においても良好なパターンが形成された。

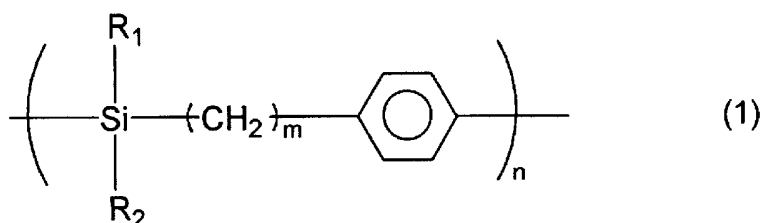
産業上の利用可能性

[0054] 以上のように、本発明の中間層形成用組成物は、リソグラフィーを用いたパターン形成に有用である。

請求の範囲

- [1] 被加工膜とレジスト層との間に形成される中間層形成用組成物であって、
下記一般式(1)

[化1]



(式中、 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立して水素または炭素数1～20のアルキル基であり、 m および n は繰り返し単位数を表す整数である。)

で表される繰り返し単位を有するシリルフェニレン系ポリマー(A)と、
溶剤(B)と、

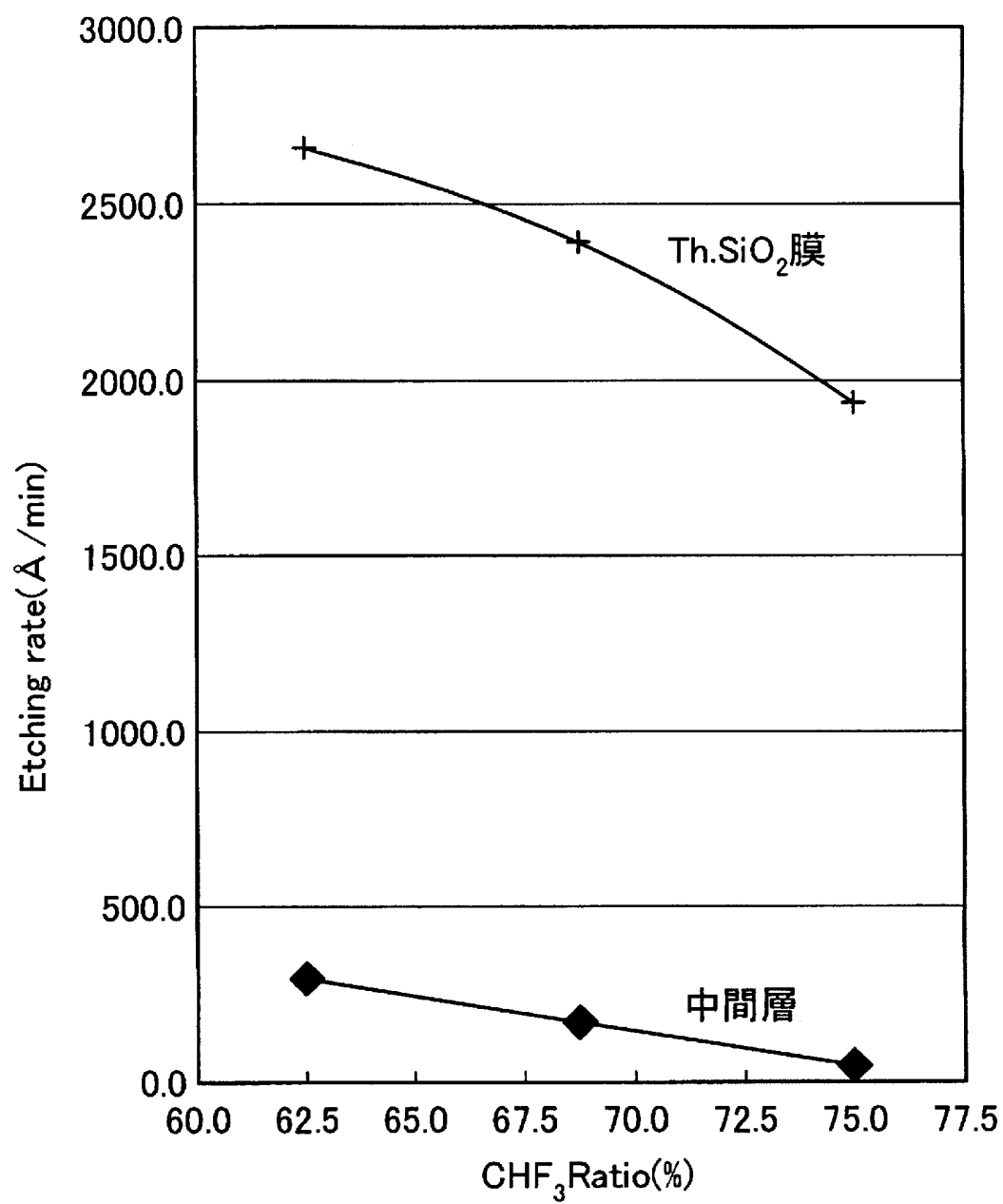
を少なくとも含有することを特徴とする中間層形成用組成物。

- [2] 前記一般式(1)中の R_1 と R_2 とは、互いに異なっていることを特徴とする請求項1に記載の中間層形成用組成物。
- [3] 前記一般式(1)中の R_1 と R_2 における炭素原子の数の差は、2以上であることを特徴とする請求項1に記載の中間層形成用組成物。
- [4] 前記シリルフェニレン系ポリマー(A)の重量平均分子量は、100～10000であることを特徴とする請求項1に記載の中間層形成用組成物。
- [5] 前記露光処理に用いられる露光光の波長は、193nmであることを特徴とする請求項1に記載の中間層形成用組成物。
- [6] 前記溶剤(B)は、シクロアルキルケトンまたはアルキレングリコールジアルキルエーテルであることを特徴とする請求項1に記載の中間層形成用組成物。
- [7] 請求項1に記載の中間層形成用組成物を被加工膜上に塗布し、中間層を形成する中間層形成工程と、
前記中間層形成工程で形成された中間層上に、レジストパターンを形成するレジストパターン形成工程と、
前記レジストパターン形成工程で形成されたレジストパターンをマスクとして、前記

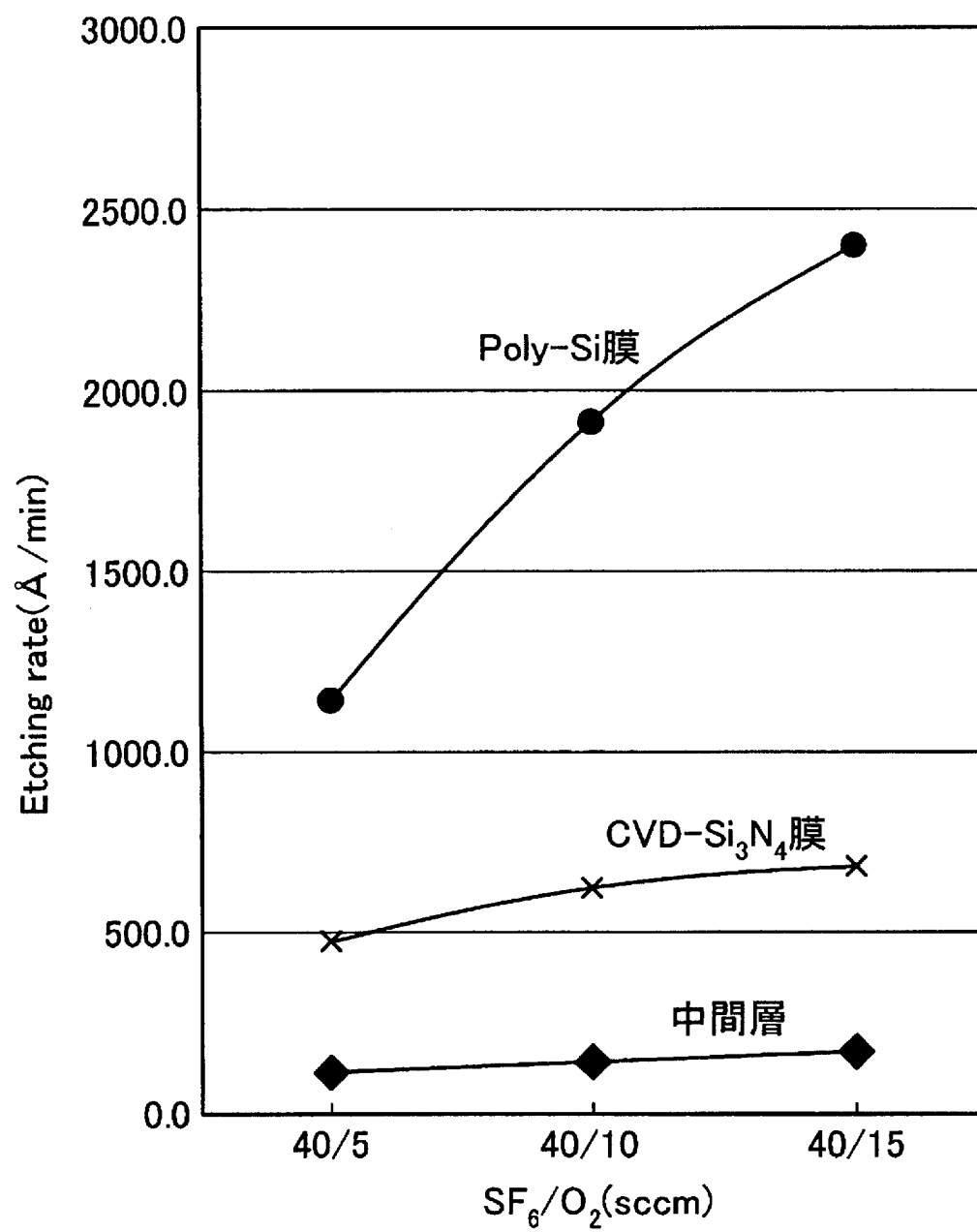
中間層をドライエッチング処理する中間層エッチング工程と、
を含むことを特徴とするパターン形成方法。

- [8] さらに、前記中間層エッチング工程で得られた中間層をマスクとして、前記被加工膜をドライエッチング処理する被加工膜エッチング工程を含むことを特徴とする請求項7に記載のパターン形成方法。
- [9] 前記被加工膜エッチング工程において、前記ドライエッチング処理はエッチングガスとしてハロゲン化ガスを用いる処理であることを特徴とする請求項8に記載のパターン形成方法。
- [10] 前記被加工膜は、無機被膜であることを特徴とする請求項7に記載のパターン形成方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/019585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/11 (2006.01), **G03F7/26** (2006.01), **H01L21/027** (2006.01), **H01L21/3065** (2006.01)

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 (2006.01), **G03F7/26** (2006.01), **H01L21/027** (2006.01), **H01L21/3065** (2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-142477 A (Fujitsu Ltd.), 16 May, 2003 (16.05.03), Claim 2; Par. Nos. [0026] to [0028], [0031], [0039] to [0046], [0061] to [0090] & US 2003/0089903 A1 & EP 1308476 A1	1-3, 5, 7, 10 4, 6, 8, 9
A	JP 2000-194128 A (Toshiba Corp.), 14 July, 2000 (14.07.00), Full text (Family: none)	1-10
A	JP 10-209134 A (Toshiba Corp.), 07 August, 1998 (07.08.98), Full text & US 6270948 A	1-10

☐ 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
18 November, 2005 (18.11.05)

Date of mailing of the international search report
29 November, 2005 (29.11.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **G03F7/11** (2006.01), **G03F7/26** (2006.01), **H01L21/027** (2006.01), **H01L21/3065** (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **G03F7/11** (2006.01), **G03F7/26** (2006.01), **H01L21/027** (2006.01), **H01L21/3065** (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A A A	JP 2003-142477 A (富士通株式会社) 2003.05.16, 【請求項2】、【0026】-【0028】、【0031】、【0039】-【0046】、【0061】-【0090】 & US 2003/0089903 A1 & EP 1308476 A1 JP 2000-194128 A (株式会社東芝) 2000.07.14, 全文 (ファミリーなし) JP 10-209134 A (株式会社東芝) 1998.08.07,	1-3, 5, 7, 10 4, 6, 8, 9 1-10 1-10

☒ 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

18.11.2005

国際調査報告の発送日

29.11.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

倉持 俊輔

2H

3408

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	全文 & US 6 2 7 0 9 4 8 A	