

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6800105号
(P6800105)

(45) 発行日 令和2年12月16日(2020.12.16)

(24) 登録日 令和2年11月26日(2020.11.26)

| | | | | | |
|---------------|-------------|------------------|------|------|-----|
| (51) Int. Cl. | | | F 1 | | |
| CO8G | 6/00 | (2006.01) | CO8G | 6/00 | |
| GO3F | 7/11 | (2006.01) | GO3F | 7/11 | 503 |
| GO3F | 7/26 | (2006.01) | GO3F | 7/26 | 511 |
| GO3F | 7/09 | (2006.01) | GO3F | 7/09 | 501 |
| GO3F | 7/20 | (2006.01) | GO3F | 7/20 | 501 |

請求項の数 12 (全 63 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2017-142216 (P2017-142216) | (73) 特許権者 | 000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 |
| (22) 出願日 | 平成29年7月21日(2017.7.21) | (74) 代理人 | 100102532 弁理士 好宮 幹夫 |
| (65) 公開番号 | 特開2019-23251 (P2019-23251A) | (74) 代理人 | 100194881 弁理士 小林 俊弘 |
| (43) 公開日 | 平成31年2月14日(2019.2.14) | (72) 発明者 | 郡 大佑 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内 |
| 審査請求日 | 令和1年5月23日(2019.5.23) | (72) 発明者 | 荻原 勤 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機膜形成用組成物、パターン形成方法、及び有機膜形成用樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

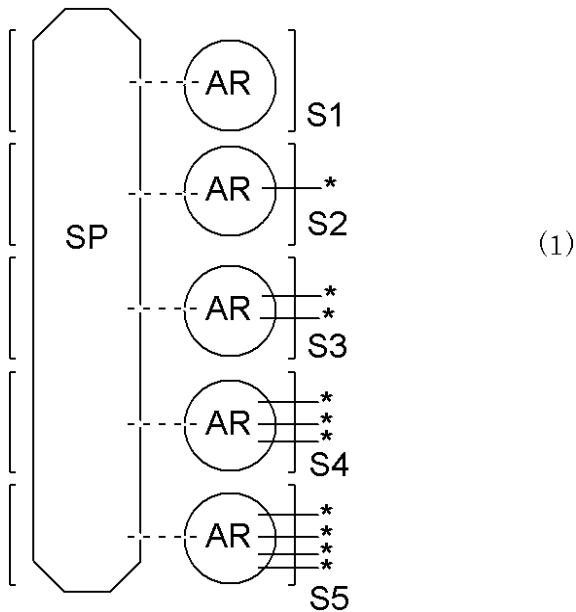
【請求項1】

(I) 繰り返し単位の少なくとも一部に、下記一般式(1)で示される、芳香環を含む環構造ARと、4個の前記ARと結合したスピロ構造SPとが交互に繰り返される構造を含む樹脂と、

(II) 有機溶剤と、

を含有するものであることを特徴とする有機膜形成用組成物。

【化1】

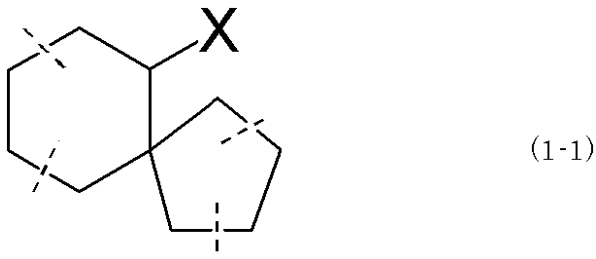


10

(上記一般式(1)中、SPは下記式(1-1)で示されるスピロ構造、ARは下記式(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-5)、(1-6)、又は(1-7)で示される、芳香環を含む環構造であり、S1は0~3の整数、S2、S3、S4、S5はそれぞれ独立して0~4の整数であり、 $S1 + S2 + S3 + S4 + S5 = 4$ である。ここで破線は、前記SPの環構造と前記ARの芳香環が一边を共有して結合していることを示し、*は、前記ARの芳香環と、隣の繰り返し単位のスピロ構造の環構造が一边を共有して結合していることを表す。)

20

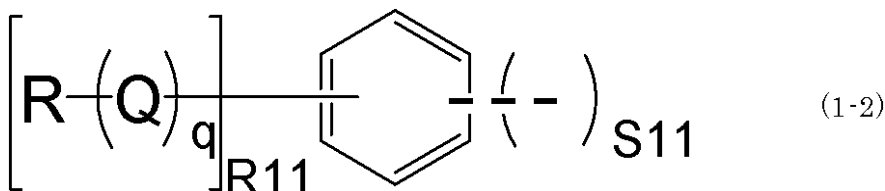
【化2】



30

(上記式(1-1)中、Xは水酸基である。破線は、上記式(1-1)の環構造が上記一般式(1)中のARの芳香環と一边を共有して結合していることを表す。なお、前記ARは、スピロ構造の隣り合う辺が別のARの芳香環と共有されておらず、前記Xやスピロ結合もない辺にのみ結合する。)

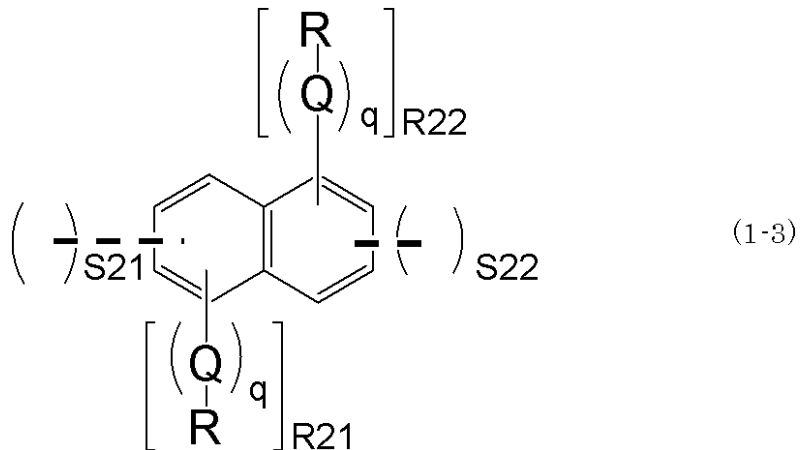
【化3】



40

(上記式(1-2)中、Rはすべて同じでも異なってもよく、炭素数1~20の飽和又は不飽和の一価炭化水素基であり、Qは-O-、-CO-、-(CO)-O-、又は-O-(CO)-であり、qは0又は1であり、R11は0~4の整数であり、S11は1~3の整数であり、 $2R11 + 2 \times S11 \leq 6$ である。破線は、上記式(1-2)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一边を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-2)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

【化4】

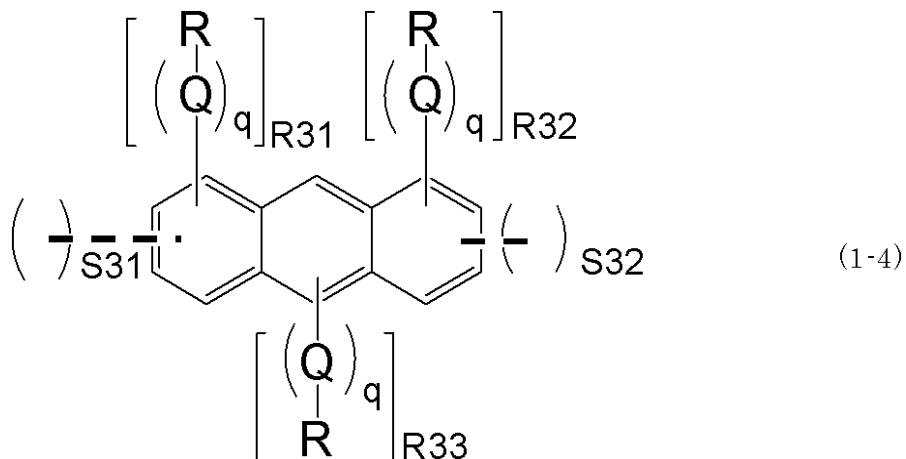


10

(上記式(1-3)中、R、Q、qは上記と同様であり、R₂₁は0~4の整数であり、R₂₂は0~4の整数であり、S₂₁は0~2の整数であり、S₂₂は0~2の整数であり、 $1 \leq S_{21} + S_{22} \leq 4$ 、 $2 \leq R_{21} + R_{22} + 2 \times (S_{21} + S_{22}) \leq 8$ である。破線は、上記式(1-3)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-3)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

20

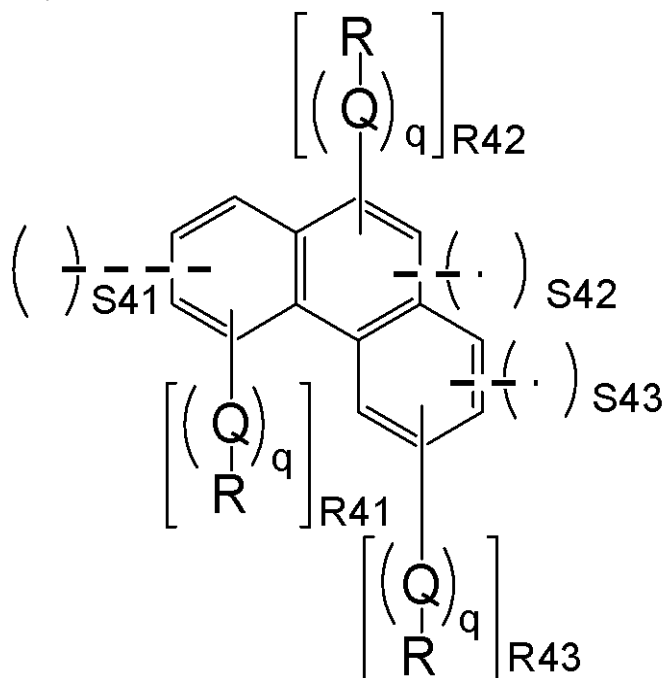
【化5】



30

(上記式(1-4)中、R、Q、qは上記と同様であり、R₃₁は0~4の整数、R₃₂は0~4の整数、R₃₃は0~2の整数、S₃₁は0~2の整数、S₃₂は0~2の整数であり、 $1 \leq S_{31} + S_{32} \leq 4$ 、 $2 \leq R_{31} + R_{32} + R_{33} + 2 \times (S_{31} + S_{32}) \leq 10$ である。破線は、上記式(1-4)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-4)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

【化6】

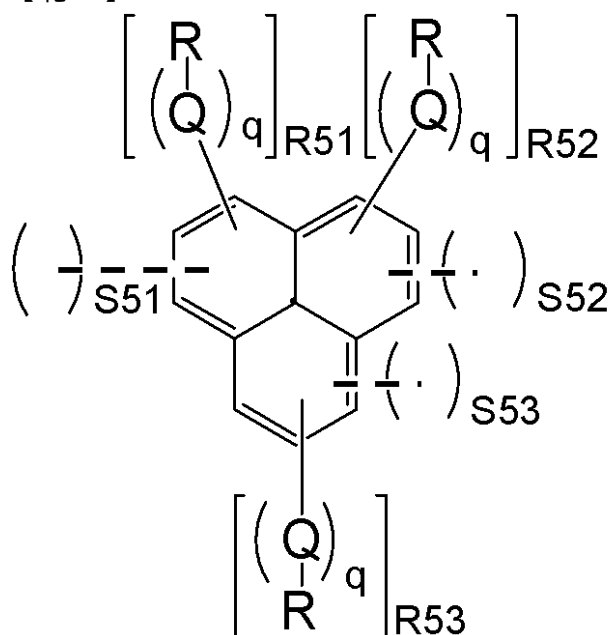


10

(上記式(1-5)中、R、Q、qは上記と同様であり、R41は0~4の整数であり、R42は0~2の整数であり、R43は0~4の整数であり、S41は0~2の整数であり、S42は0又は1の整数であり、S43は0~2の整数であり、 $1 \leq S41 + S42 + S43 \leq 5$ 、 $2 \leq R41 + R42 + R43 + 2 \times (S41 + S42 + S43) \leq 10$ である。破線は、上記式(1-5)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-5)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

20

【化7】



30

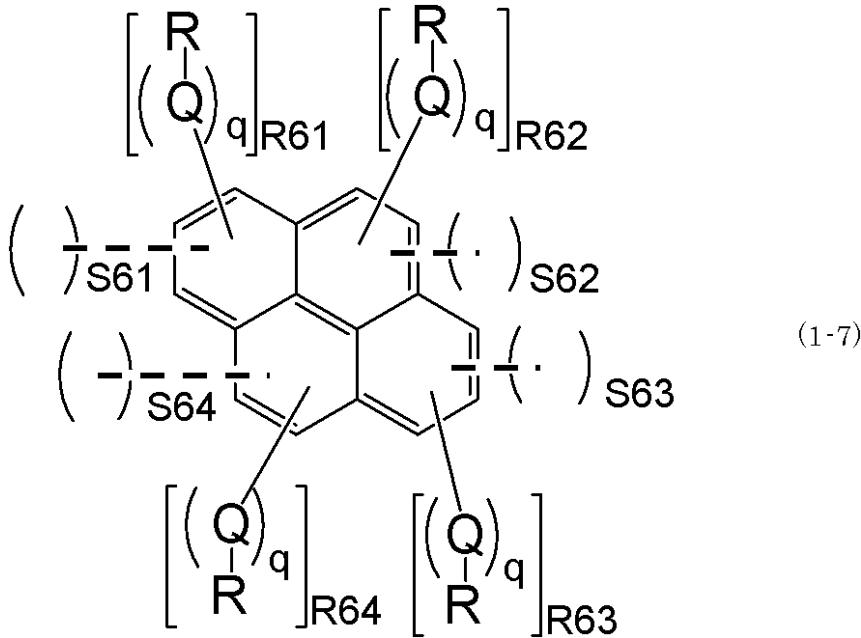
40

(上記式(1-6)中、R、Q、qは上記と同様であり、R51は0~3の整数であり、R52は0~3の整数であり、R53は0~3の整数であり、S51は0又は1の整数であり、S52は0又は1の整数であり、S53は0又は1の整数であり、 $1 \leq S51 + S52 + S53 \leq 3$ 、 $2 \leq R51 + R52 + R53 + 2 \times (S51 + S52 + S53) \leq 9$ である。破線は、上記式(1-6)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-6)の芳香環の隣り合う

50

辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

【化 8】



10

(上記式(1-7)中、R、Q、qは上記と同様であり、R61は0~3の整数であり、R62は0又は1の整数であり、R63は0~3の整数であり、R64は0~2の整数であり、S61は0又は1の整数であり、S62は0又は1の整数であり、S63は0又は1の整数であり、S64は0又は1の整数であり、 $1 - S61 + S62 + S63 + S64$ 、 $2 - R61 + R62 + R63 + R64 + 2 \times (S61 + S62 + S63 + S64)$ 10である。破線は、上記式(1-7)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-7)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

20

【請求項 2】

前記有機膜形成用組成物が、更に、酸発生剤を含有するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の有機膜形成用組成物。

30

【請求項 3】

被加工体上に請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機膜形成用組成物を用いて有機膜を形成し、該有機膜の上にケイ素含有レジスト下層膜材料を用いてケイ素含有レジスト下層膜を形成し、該ケイ素含有レジスト下層膜の上にフォトレジスト組成物を用いてレジスト上層膜を形成し、該レジスト上層膜に回路パターンを形成し、該回路パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記ケイ素含有レジスト下層膜にエッチングでパターン転写し、該パターンが転写されたケイ素含有レジスト下層膜をマスクにして前記有機膜にエッチングでパターン転写し、更に、該パターンが転写された有機膜をマスクにして前記被加工体にエッチングでパターンを転写することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 4】

40

被加工体上に請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機膜形成用組成物を用いて有機膜を形成し、該有機膜の上にケイ素含有レジスト下層膜材料を用いてケイ素含有レジスト下層膜を形成し、該ケイ素含有レジスト下層膜の上に有機反射防止膜を形成し、該有機反射防止膜上にフォトレジスト組成物を用いてレジスト上層膜を形成して4層膜構造とし、該レジスト上層膜に回路パターンを形成し、該回路パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記有機反射防止膜と前記ケイ素含有レジスト下層膜にエッチングでパターン転写し、該パターンが転写されたケイ素含有レジスト下層膜をマスクにして前記有機膜にエッチングでパターン転写し、更に、該パターンが転写された有機膜をマスクにして前記被加工体にエッチングでパターンを転写することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 5】

50

被加工体上に請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機膜形成用組成物を用いて有機膜を形成し、該有機膜の上にケイ素酸化膜、ケイ素窒化膜、及びケイ素酸化窒化膜から選ばれる無機ハードマスク中間膜を形成し、該無機ハードマスク中間膜の上にフォトレジスト組成物を用いてレジスト上層膜を形成し、該レジスト上層膜に回路パターンを形成し、該回路パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記無機ハードマスク中間膜にエッチングでパターン転写し、該パターンが形成された無機ハードマスク中間膜をマスクにして前記有機膜にエッチングでパターン転写し、更に、該パターンが形成された有機膜をマスクにして前記被加工体にエッチングでパターンを転写することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 6】

10

被加工体上に請求項 1 又は請求項 2 に記載の有機膜形成用組成物を用いて有機膜を形成し、該有機膜の上にケイ素酸化膜、ケイ素窒化膜、及びケイ素酸化窒化膜から選ばれる無機ハードマスク中間膜を形成し、該無機ハードマスク中間膜の上に有機反射防止膜を形成し、該有機反射防止膜上にフォトレジスト組成物を用いてレジスト上層膜を形成して 4 層膜構造とし、該レジスト上層膜に回路パターンを形成し、該回路パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記有機反射防止膜と前記無機ハードマスク中間膜にエッチングでパターン転写し、該パターンが形成された無機ハードマスク中間膜をマスクにして前記有機膜にエッチングでパターン転写し、更に、該パターンが形成された有機膜をマスクにして前記被加工体にエッチングでパターンを転写することを特徴とするパターン形成方法。

20

【請求項 7】

前記無機ハードマスク中間膜を、CVD法又はALD法によって形成することを特徴とする請求項 5 又は請求項 6 に記載のパターン形成方法。

【請求項 8】

前記レジスト上層膜に回路パターンを形成する方法として、波長が 10 nm 以上 300 nm 以下の光を用いた光リソグラフィ、電子線による直接描画、ナノインプリンティング、又はこれらの組み合わせによってパターンを形成することを特徴とする請求項 3 から請求項 7 のいずれか一項に記載のパターン形成方法。

【請求項 9】

前記レジスト上層膜に回路パターンを形成する際に、アルカリ現像又は有機溶剤によって回路パターンを現像することを特徴とする請求項 3 から請求項 8 のいずれか一項に記載のパターン形成方法。

30

【請求項 10】

前記被加工体として、半導体装置基板、あるいは該半導体装置基板に金属膜、金属炭化膜、金属酸化膜、金属窒化膜、金属酸化炭化膜、及び金属酸化窒化膜のいずれかが成膜されたものを用いることを特徴とする請求項 3 から請求項 9 のいずれか一項に記載のパターン形成方法。

【請求項 11】

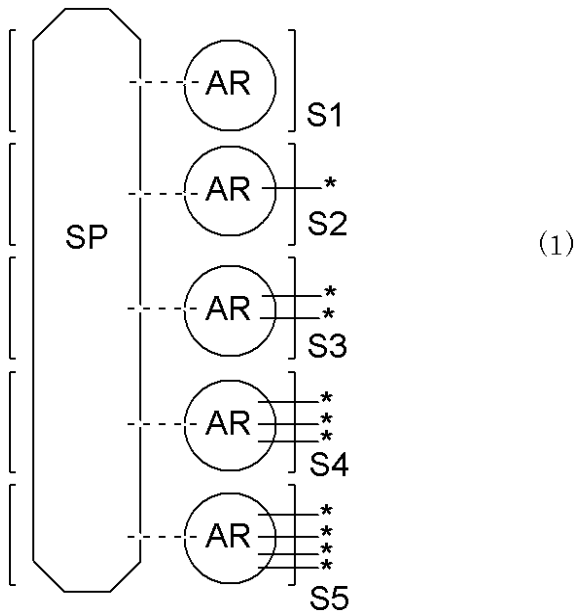
前記被加工体を構成する金属が、ケイ素、チタン、タングステン、ハフニウム、ジルコニウム、クロム、ゲルマニウム、銅、銀、金、アルミニウム、インジウム、ガリウム、ヒ素、パラジウム、鉄、タンタル、イリジウム、モリブデン、又はこれらの合金であることを特徴とする請求項 10 に記載のパターン形成方法。

40

【請求項 12】

繰り返し単位の少なくとも一部に、下記一般式(1)で示される、芳香環を含む環構造 AR と、4 個の前記 AR と結合したスピロ構造 SP とが交互に繰り返される構造を含むものであることを特徴とする有機膜形成用樹脂。

【化 9】

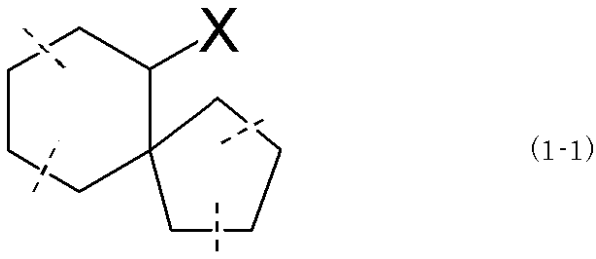


10

(上記一般式(1)中、SPは下記式(1-1)で示されるスピロ構造、ARは下記式(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-5)、(1-6)、又は(1-7)で示される、芳香環を含む環構造であり、S1は0~3の整数、S2、S3、S4、S5はそれぞれ独立して0~4の整数であり、 $S1 + S2 + S3 + S4 + S5 = 4$ である。ここで破線は、前記SPの環構造と前記ARの芳香環が一边を共有して結合していることを示し、*は、前記ARの芳香環と、隣の繰り返し単位のスピロ構造の環構造が一边を共有して結合していることを表す。)

20

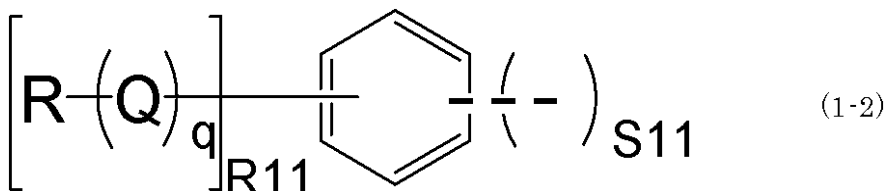
【化 10】



30

(上記式(1-1)中、Xは水酸基である。破線は、上記式(1-1)の環構造が上記一般式(1)中のARの芳香環と一边を共有して結合していることを表す。なお、前記ARは、スピロ構造の隣り合う辺が別のARの芳香環と共有されておらず、前記Xやスピロ結合もない辺にのみ結合する。)

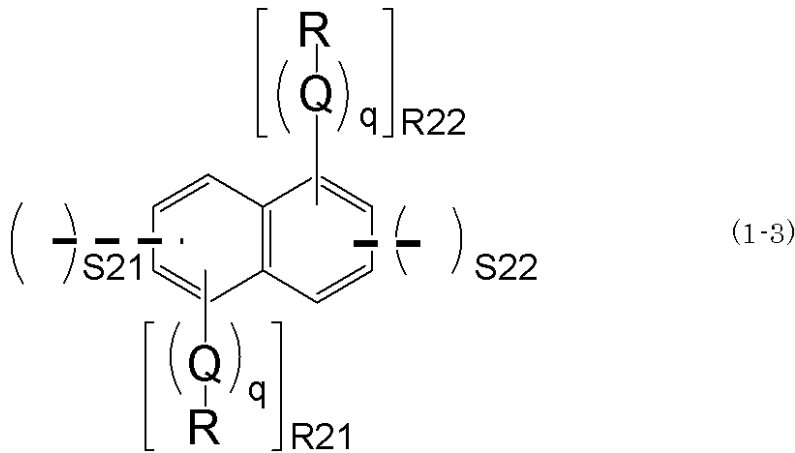
【化 11】



40

(上記式(1-2)中、Rはすべて同じでも異なってもよく、炭素数1~20の飽和又は不飽和の一価炭化水素基であり、Qは-O-、-CO-、-(CO)-O-、又は-O-(CO)-であり、qは0又は1であり、R11は0~4の整数であり、S11は1~3の整数であり、 $2R11 + 2 \times S11 \leq 6$ である。破線は、上記式(1-2)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一边を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-2)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

【化12】

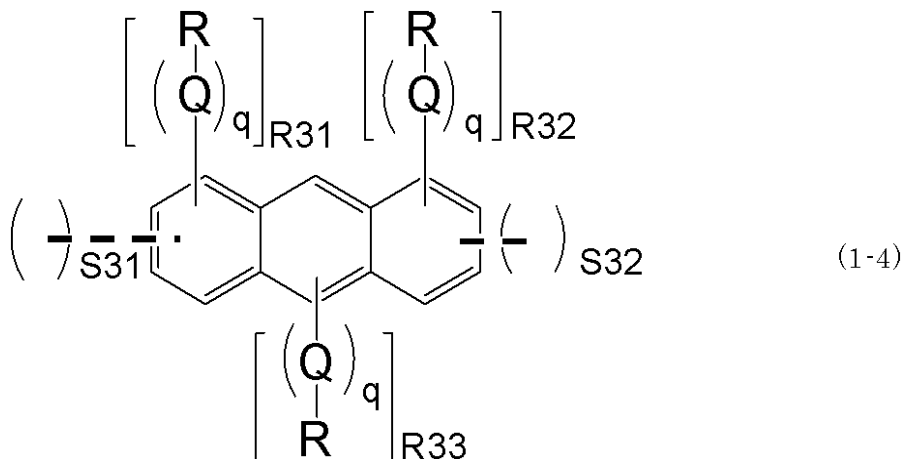


10

(上記式(1-3)中、R、Q、qは上記と同様であり、R21は0~4の整数であり、R22は0~4の整数であり、S21は0~2の整数であり、S22は0~2の整数であり、 $1 \leq S21 + S22 \leq 4$ 、 $2 \leq R21 + R22 + 2 \times (S21 + S22) \leq 8$ である。破線は、上記式(1-3)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-3)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

20

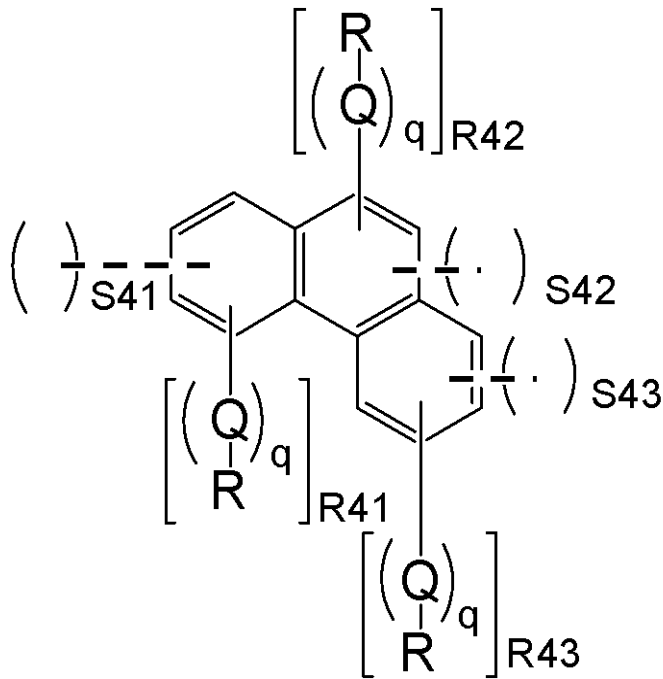
【化13】



30

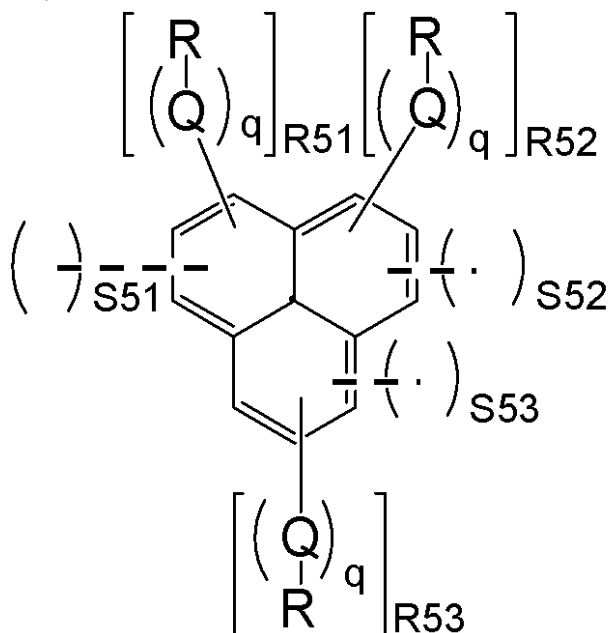
(上記式(1-4)中、R、Q、qは上記と同様であり、R31は0~4の整数、R32は0~4の整数、R33は0~2の整数、S31は0~2の整数、S32は0~2の整数であり、 $1 \leq S31 + S32 \leq 4$ 、 $2 \leq R31 + R32 + R33 + 2 \times (S31 + S32) \leq 10$ である。破線は、上記式(1-4)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-4)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

【化14】



(上記式(1-5)中、R、Q、qは上記と同様であり、R41は0~4の整数であり、R42は0~2の整数であり、R43は0~4の整数であり、S41は0~2の整数であり、S42は0又は1の整数であり、S43は0~2の整数であり、 $1 \leq S41 + S42 + S43 \leq 5$ 、 $2 \leq R41 + R42 + R43 + 2 \times (S41 + S42 + S43) \leq 10$ である。破線は、上記式(1-5)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-5)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

【化15】



(上記式(1-6)中、R、Q、qは上記と同様であり、R51は0~3の整数であり、R52は0~3の整数であり、R53は0~3の整数であり、S51は0又は1の整数であり、S52は0又は1の整数であり、S53は0又は1の整数であり、 $1 \leq S51 + S52 + S53 \leq 3$ 、 $2 \leq R51 + R52 + R53 + 2 \times (S51 + S52 + S53) \leq 9$ である。破線は、上記式(1-6)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-6)の芳香環の隣り合う

10

20

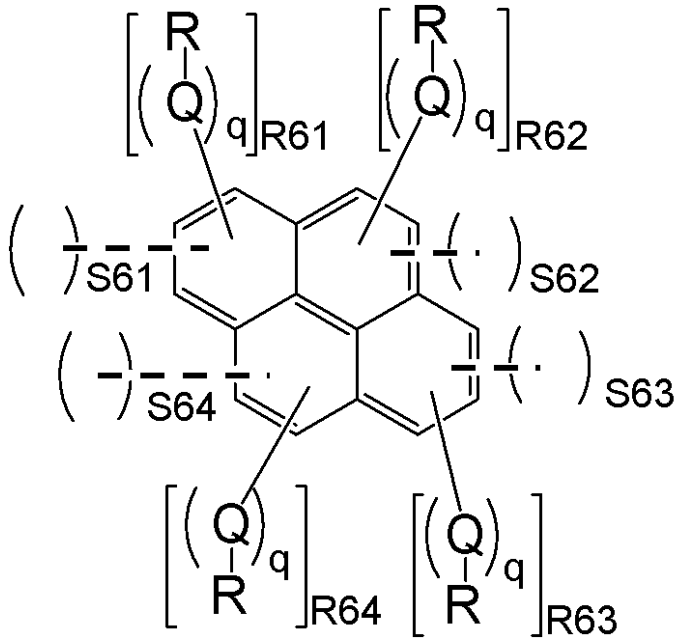
30

40

50

辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

【化16】



10

(上記式(1-7)中、R、Q、qは上記と同様であり、R61は0~3の整数であり、R62は0又は1の整数であり、R63は0~3の整数であり、R64は0~2の整数であり、S61は0又は1の整数であり、S62は0又は1の整数であり、S63は0又は1の整数であり、S64は0又は1の整数であり、 $1 - S61 + S62 + S63 + S64$ 、 $2 - R61 + R62 + R63 + R64 + 2 \times (S61 + S62 + S63 + S64)$ 10である。破線は、上記式(1-7)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-7)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機膜形成用組成物、パターン形成方法、及び有機膜形成用樹脂に関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、半導体素子の高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、現在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、用いられる光源に対して如何により微細かつ高精度なパターン加工を行うかについて種々の技術開発が行われている。

【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として、集積度の低い部分では水銀灯のg線(436nm)もしくはi線(365nm)を光源とする光露光が広く用いられている。一方、集積度が高く微細化が必要な部分ではより短波長のKrFエキシマレーザー(248nm)やArFエキシマレーザー(193nm)を用いたリソグラフィーも実用化されており、更に微細化が必要な最先端世代では極端紫外線(EUV、13.5nm)によるリソグラフィーも実用化が近づいている。

40

【0004】

このようにレジストパターンの細線化が進むと、典型的なレジストパターン形成方法として用いられる単層レジスト法では、パターン線幅に対するパターンの高さの比(アスペクト比)が大きくなり、現像時に現像液の表面張力によりパターン倒れを起こすことは良く知られている。そこで、段差基板上に高アスペクト比のパターンを形成するにはドライエッチング特性の異なる膜を積層させてパターンを形成する多層レジスト法が優れること

50

が知られており、ケイ素含有感光性ポリマーによるフォトレジスト層と、炭素と水素及び酸素を主構成元素とする有機系ポリマー、例えばノボラック系ポリマーによる下層を組み合わせた2層レジスト法(特許文献1)や、単層レジスト法に用いられる有機系感光性ポリマーによるフォトレジスト層とケイ素系ポリマーあるいはケイ素系CVD膜による中間層と有機系ポリマーによる下層を組み合わせた3層レジスト法(特許文献2)が開発されてきている。

【0005】

この3層レジスト法では、まず、フルオロカーボン系のドライエッチングガスを用いてフォトレジスト層のパターンをケイ素含有の中間層にパターン転写した後、そのパターンをマスクとして、酸素含有ガスによって炭素及び水素を主構成元素とする有機下層膜にドライエッチングでパターン転写して、これをマスクとして被加工基板上にドライエッチングでパターン形成を行う。しかしながら、20nm世代以降の半導体素子製造プロセスでは、この有機下層膜パターンをハードマスクとして被加工基板にドライエッチングでパターン転写すると、当該下層膜パターンでよれたり曲がったりする現象が見られている。

10

【0006】

被加工基板直上に形成されるカーボンハードマスクとしては、メタンガス、エタンガス、アセチレンガス等を原料としてCVD法で作成したアモルファスカーボン(以後CVD-C)膜が一般である。このCVD-C膜では、膜中の水素原子を極めて少なくすることが出来、上記のようなパターンのよれや曲りに対して非常に有効であることが知られているが、下地の被加工基板に段差がある場合、CVDプロセスの特性上このような段差をフラットに埋め込むことが困難であることも知られている。そのため、段差のある被加工基板をCVD-C膜で埋め込んだ後、フォトレジストでパターンニングすると、被加工基板の段差の影響でフォトレジストの塗布面に段差が発生し、そのためフォトレジストの膜厚が不均一になり、結果としてリソグラフィー時の焦点裕度やパターン形状が劣化する。

20

【0007】

一方、被加工基板直上に形成されるカーボンハードマスクとしての下層膜を回転塗布法によって形成した場合、段差基板の段差を平坦に埋め込むことができる長所があることが知られている。この下層膜材料で当該基板を平坦化すると、その上に成膜するケイ素含有中間層やフォトレジストの膜厚変動が抑えられ、リソグラフィーの焦点裕度を拡大することができ、正常なパターンを形成できる。

30

【0008】

そこで、被加工基板のドライエッチング加工を行う際にエッチング耐性が高く、被加工基板上に高い平坦性を持つ膜の形成が可能な有機下層膜を回転塗布法によって形成できる下層膜材料及び下層膜を形成するための方法が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平6-118651号公報

【特許文献2】特許4355943号

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、高度な埋め込み/平坦化特性、エッチング耐性を有する有機膜形成用組成物を与える有機膜形成用樹脂、この樹脂を含有する有機膜形成用組成物、及びこの組成物を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を達成するために、本発明では、

(I) 繰り返し単位の少なくとも一部に、下記一般式(1)で示される、芳香環を含む環

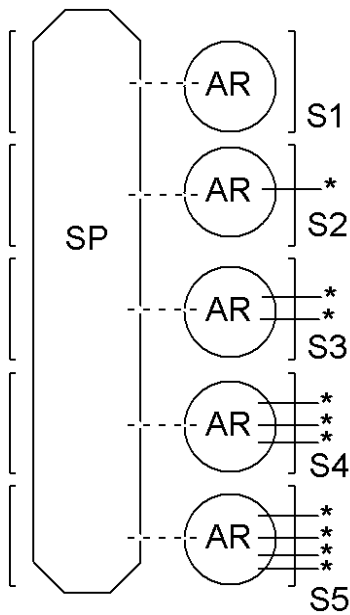
50

構造 A R と、4 個の前記 A R と結合したスピロ構造 S P とが交互に繰り返される構造を含む樹脂と、

(I I) 有機溶剤と、

を含有するものである有機膜形成用組成物を提供する。

【化 1】



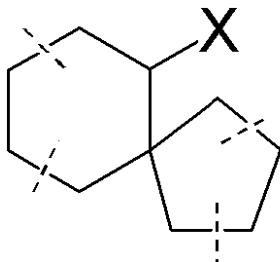
(1)

10

20

(上記一般式(1)中、S P は下記式(1-1)で示されるスピロ構造、A R は下記式(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-5)、(1-6)、又は(1-7)で示される、芳香環を含む環構造であり、S 1 は0~3の整数、S 2、S 3、S 4、S 5 はそれぞれ独立して0~4の整数であり、S 1 + S 2 + S 3 + S 4 + S 5 = 4 である。ここで破線は、前記 S P の環構造と前記 A R の芳香環が一边を共有して結合していることを示し、* は、前記 A R の芳香環と、隣の繰り返し単位のスピロ構造の環構造が一边を共有して結合していることを表す。)

【化 2】

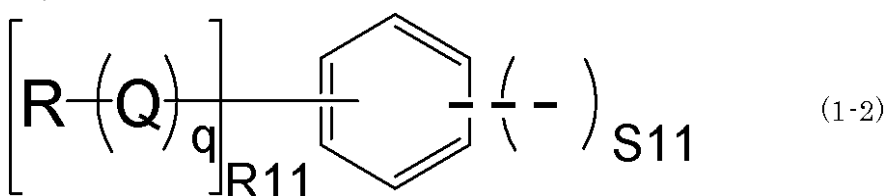


(1-1)

30

(上記式(1-1)中、X は水酸基、炭素数1~10のアルコキシ基、アシロキシ基、アルキルスルホキシ基、又はアリールスルホキシ基であり、各基の水素原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルコキシ基、アシル基、又はアシロキシ基で置換されていてもよい。破線は、上記式(1-1)の環構造が上記一般式(1)中の A R の芳香環と一边を共有して結合していることを表す。なお、前記 A R は、スピロ構造の隣り合う辺が別の A R の芳香環と共有されておらず、前記 X やスピロ結合もない辺にのみ結合する。)

【化 3】



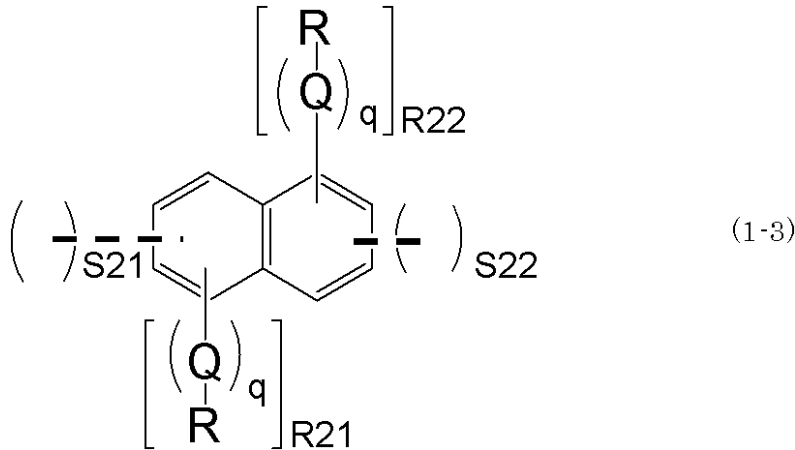
(1-2)

(上記式(1-2)中、R はすべて同じでも異なってもよく、炭素数1~20の飽和又は

50

不飽和の一価炭化水素基であり、Qは - O -、- CO -、- (CO) - O -、又は - O - (CO) - であり、qは0又は1であり、R₁₁は0～4の整数であり、S₁₁は1～3の整数であり、 $2 \leq R_{11} + 2 \times S_{11} \leq 6$ である。破線は、上記式(1-2)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-2)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

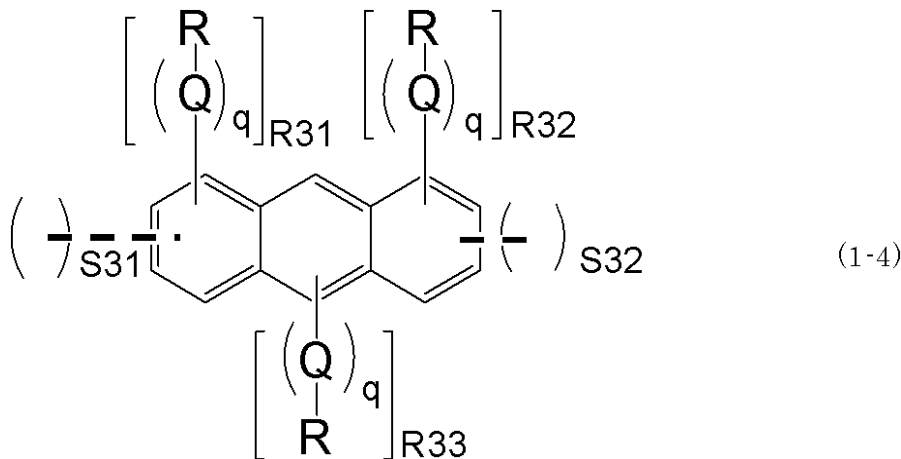
【化4】



(上記式(1-3)中、R、Q、qは上記と同様であり、R₂₁は0～4の整数であり、R₂₂は0～4の整数であり、S₂₁は0～2の整数であり、S₂₂は0～2の整数であり、 $1 \leq S_{21} + S_{22} \leq 4$ 、 $2 \leq R_{21} + R_{22} + 2 \times (S_{21} + S_{22}) \leq 8$ である。破線は、上記式(1-3)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-3)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

20

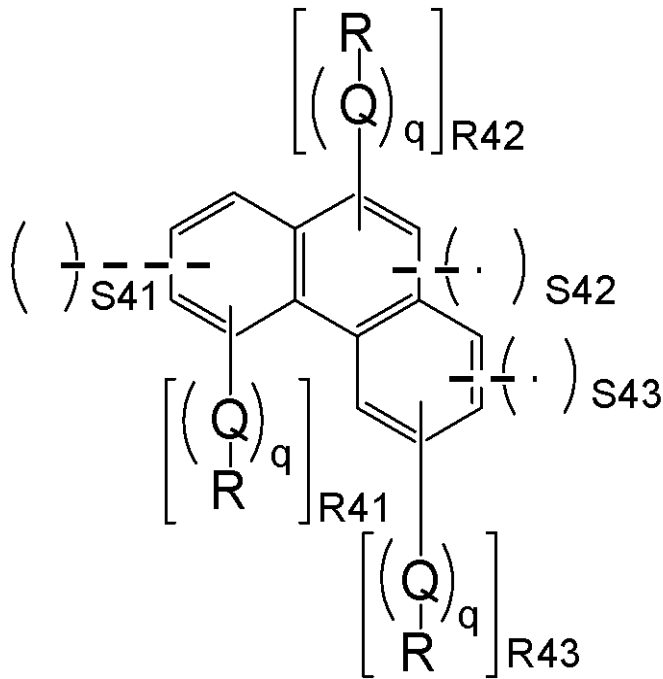
【化5】



(上記式(1-4)中、R、Q、qは上記と同様であり、R₃₁は0～4の整数、R₃₂は0～4の整数、R₃₃は0～2の整数、S₃₁は0～2の整数、S₃₂は0～2の整数であり、 $1 \leq S_{31} + S_{32} \leq 4$ 、 $2 \leq R_{31} + R_{32} + R_{33} + 2 \times (S_{31} + S_{32}) \leq 10$ である。破線は、上記式(1-4)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-4)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

40

【化6】

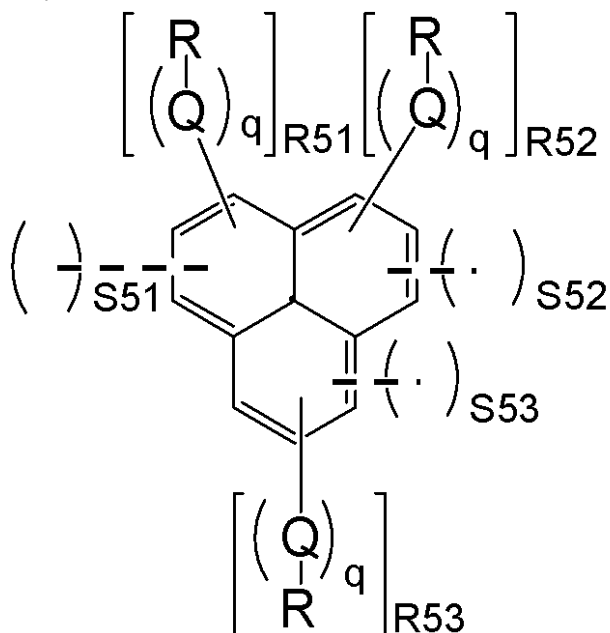


10

(上記式(1-5)中、R、Q、qは上記と同様であり、R41は0~4の整数であり、R42は0~2の整数であり、R43は0~4の整数であり、S41は0~2の整数であり、S42は0又は1の整数であり、S43は0~2の整数であり、 $1 \leq S41 + S42 + S43 \leq 5$ 、 $2 \leq R41 + R42 + R43 + 2 \times (S41 + S42 + S43) \leq 10$ である。破線は、上記式(1-5)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-5)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

20

【化7】



30

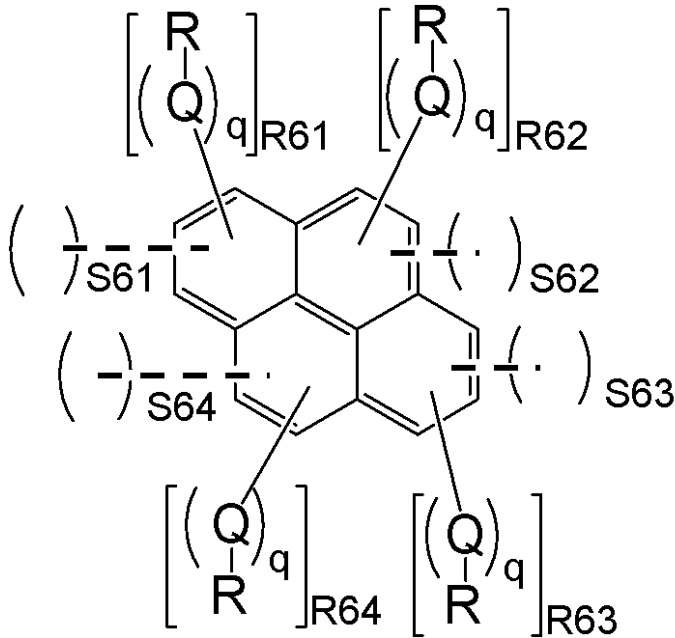
40

(上記式(1-6)中、R、Q、qは上記と同様であり、R51は0~3の整数であり、R52は0~3の整数であり、R53は0~3の整数であり、S51は0又は1の整数であり、S52は0又は1の整数であり、S53は0又は1の整数であり、 $1 \leq S51 + S52 + S53 \leq 3$ 、 $2 \leq R51 + R52 + R53 + 2 \times (S51 + S52 + S53) \leq 9$ である。破線は、上記式(1-6)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-6)の芳香環の隣り合う

50

辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

【化 8】



10

(上記式(1-7)中、R、Q、qは上記と同様であり、R61は0~3の整数であり、R62は0又は1の整数であり、R63は0~3の整数であり、R64は0~2の整数であり、S61は0又は1の整数であり、S62は0又は1の整数であり、S63は0又は1の整数であり、S64は0又は1の整数であり、 $1 - S61 + S62 + S63 + S64$ 、 $2 - R61 + R62 + R63 + R64 + 2 \times (S61 + S62 + S63 + S64)$ 10である。破線は、上記式(1-7)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-7)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

20

【0012】

このような組成物であれば、高度な埋め込み/平坦化特性、曲り耐性、エッチング耐性を有する有機膜を提供できる有機膜形成用組成物となる。

30

【0013】

前記有機膜形成用組成物が、更に、酸発生剤を含有するものであることが好ましい。

【0014】

このような組成物であれば、塗布後の加熱工程で酸が発生し、その酸の効果によりスピロアルコールの芳香環化が加速され、有機塗布膜全体の芳香環化を促進できるため、高度な埋め込み/平坦化特性、曲り耐性、エッチング耐性を有する有機膜をより早く、確実に形成できる有機膜形成用組成物となる。

【0015】

また、本発明では、被加工体上に本発明の有機膜形成用組成物を用いて有機膜を形成し、該有機膜の上にケイ素含有レジスト下層膜材料を用いてケイ素含有レジスト下層膜を形成し、該ケイ素含有レジスト下層膜の上にフォトリソ組成物を用いてレジスト上層膜を形成し、該レジスト上層膜に回路パターンを形成し、該回路パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記ケイ素含有レジスト下層膜にエッチングでパターン転写し、該パターンが転写されたケイ素含有レジスト下層膜をマスクにして前記有機膜にエッチングでパターン転写し、更に、該パターンが転写された有機膜をマスクにして前記被加工体にエッチングでパターンを転写するパターン形成方法を提供する。

40

【0016】

また、本発明では、被加工体上に本発明の有機膜形成用組成物を用いて有機膜を形成し、該有機膜の上にケイ素含有レジスト下層膜材料を用いてケイ素含有レジスト下層膜を形成し、該ケイ素含有レジスト下層膜の上に有機反射防止膜を形成し、該有機反射防止膜上

50

にフォトリソ組成物を用いてレジスト上層膜を形成して4層膜構造とし、該レジスト上層膜に回路パターンを形成し、該回路パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記有機反射防止膜と前記ケイ素含有レジスト下層膜にエッチングでパターン転写し、該パターンが転写されたケイ素含有レジスト下層膜をマスクにして前記有機膜にエッチングでパターン転写し、更に、該パターンが転写された有機膜をマスクにして前記被加工体にエッチングでパターンを転写するパターン形成方法を提供する。

【0017】

また、本発明では、被加工体上に本発明の有機膜形成用組成物を用いて有機膜を形成し、該有機膜の上にケイ素酸化膜、ケイ素窒化膜、及びケイ素酸化窒化膜から選ばれる無機ハードマスク中間膜を形成し、該無機ハードマスク中間膜の上にフォトリソ組成物を用いてレジスト上層膜を形成し、該レジスト上層膜に回路パターンを形成し、該回路パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記無機ハードマスク中間膜にエッチングでパターン転写し、該パターンが形成された無機ハードマスク中間膜をマスクにして前記有機膜にエッチングでパターン転写し、更に、該パターンが形成された有機膜をマスクにして前記被加工体にエッチングでパターンを転写するパターン形成方法を提供する。

10

【0018】

また、本発明では、被加工体上に本発明の有機膜形成用組成物を用いて有機膜を形成し、該有機膜の上にケイ素酸化膜、ケイ素窒化膜、及びケイ素酸化窒化膜から選ばれる無機ハードマスク中間膜を形成し、該無機ハードマスク中間膜の上に有機反射防止膜を形成し、該有機反射防止膜上にフォトリソ組成物を用いてレジスト上層膜を形成して4層膜構造とし、該レジスト上層膜に回路パターンを形成し、該回路パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記有機反射防止膜と前記無機ハードマスク中間膜にエッチングでパターン転写し、該パターンが形成された無機ハードマスク中間膜をマスクにして前記有機膜にエッチングでパターン転写し、更に、該パターンが形成された有機膜をマスクにして前記被加工体にエッチングでパターンを転写するパターン形成方法を提供する。

20

【0019】

このように、本発明の有機膜形成用組成物は、ケイ素原子を含有するレジスト下層膜又は無機ハードマスクを用いた3層レジストプロセスや、これらに加えて有機反射防止膜を用いた4層レジストプロセス等の種々のパターン形成方法に好適に用いることができ、このような本発明のパターン形成方法であれば、被加工体にレジスト上層膜の回路パターンを高精度で転写、形成することができる。

30

【0020】

また、前記無機ハードマスク中間膜を、CVD法又はALD法によって形成することが好ましい。

【0021】

本発明のパターン形成方法では、例えばこのような方法で無機ハードマスク中間膜を形成することができる。

【0022】

また、前記レジスト上層膜に回路パターンを形成する方法として、波長が10nm以上300nm以下の光を用いた光リソグラフィ、電子線による直接描画、ナノインプリンティング、又はこれらの組み合わせによってパターンを形成することが好ましい。

40

【0023】

また、前記レジスト上層膜に回路パターンを形成する際に、アルカリ現像又は有機溶剤によって回路パターンを現像することが好ましい。

【0024】

本発明のパターン形成方法では、このような回路パターンの形成手段及び現像手段を好適に用いることができる。

【0025】

また、前記被加工体として、半導体装置基板、あるいは該半導体装置基板に金属膜、金属炭化膜、金属酸化膜、金属窒化膜、金属酸化炭化膜、及び金属酸化窒化膜のいずれかが

50

成膜されたものを用いることが好ましい。

【0026】

また、前記被加工体を構成する金属が、ケイ素、チタン、タングステン、ハフニウム、ジルコニウム、クロム、ゲルマニウム、銅、銀、金、アルミニウム、インジウム、ガリウム、ヒ素、パラジウム、鉄、タンタル、イリジウム、モリブデン、又はこれらの合金であることが好ましい。

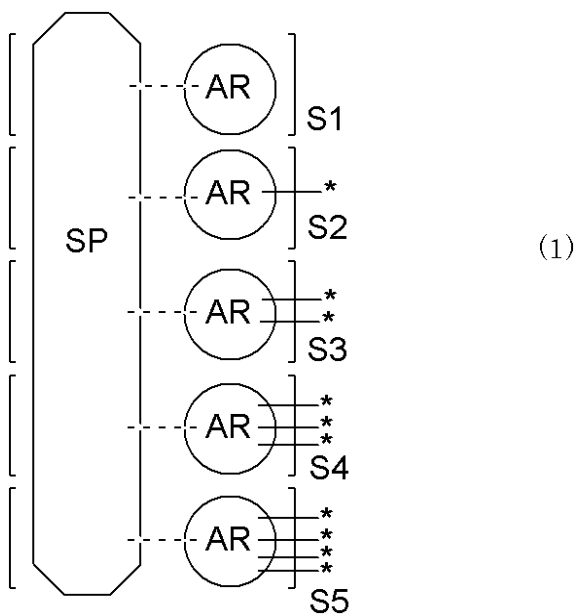
【0027】

本発明のパターン形成方法であれば、上記のような被加工体を加工してパターンを形成することができる。

【0028】

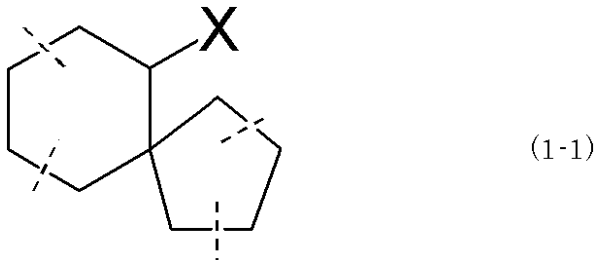
また、本発明では、繰り返し単位の少なくとも一部に、下記一般式(1)で示される、芳香環を含む環構造ARと、4個の前記ARと結合したスピロ構造SPとが交互に繰り返される構造を含むものである有機膜形成用樹脂を提供する。

【化9】



(上記一般式(1)中、SPは下記式(1-1)で示されるスピロ構造、ARは下記式(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-5)、(1-6)、又は(1-7)で示される、芳香環を含む環構造であり、S1は0~3の整数、S2、S3、S4、S5はそれぞれ独立して0~4の整数であり、 $S1 + S2 + S3 + S4 + S5 = 4$ である。ここで破線は、前記SPの環構造と前記ARの芳香環が一边を共有して結合していることを示し、*は、前記ARの芳香環と、隣の繰り返し単位のスピロ構造の環構造が一边を共有して結合していることを表す。)

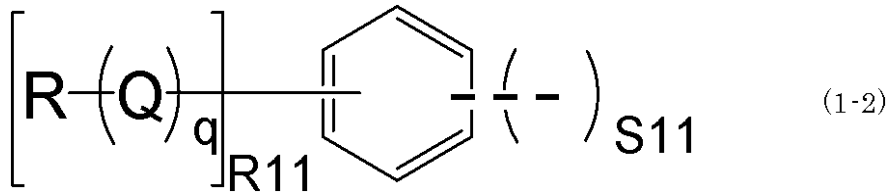
【化10】



(上記式(1-1)中、Xは水酸基、炭素数1~10のアルコキシ基、アシロキシ基、アルキルスルホキシ基、又はアリールスルホキシ基であり、各基の水素原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルコキシ基、アシル基、又はアシロキシ基で置換されていてもよい。破線は、上記式(1-1)の環構造が上記一般式(1)中のARの芳香環と一边を共有して結合していることを表す。なお、前記ARは、スピロ構造の隣り合う

辺が別の A R の芳香環と共有されておらず、前記 X やスピロ結合もない辺にのみ結合する。)

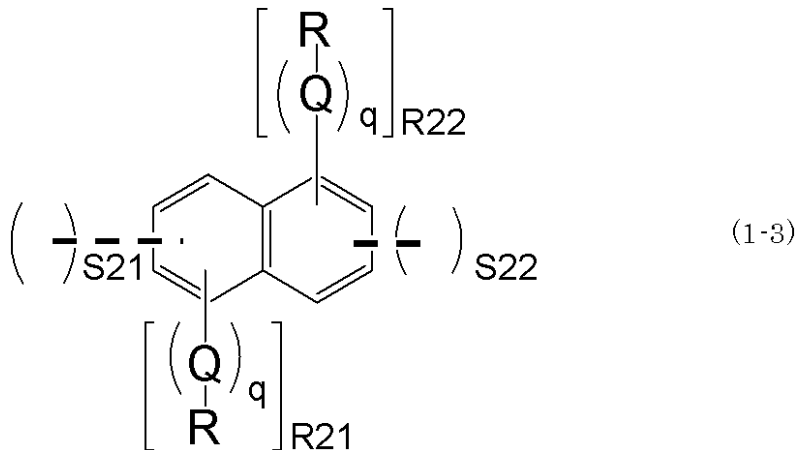
【化 1 1】



(上記式(1-2)中、Rはすべて同じでも異なってもよく、炭素数1~20の飽和又は不飽和の一価炭化水素基であり、Qは-O-、-CO-、-(CO)-O-、又は-O-(CO)-であり、qは0又は1であり、R11は0~4の整数であり、S11は1~3の整数であり、 $2 \leq \text{R11} + 2 \times \text{S11} \leq 6$ である。破線は、上記式(1-2)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-2)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

10

【化 1 2】

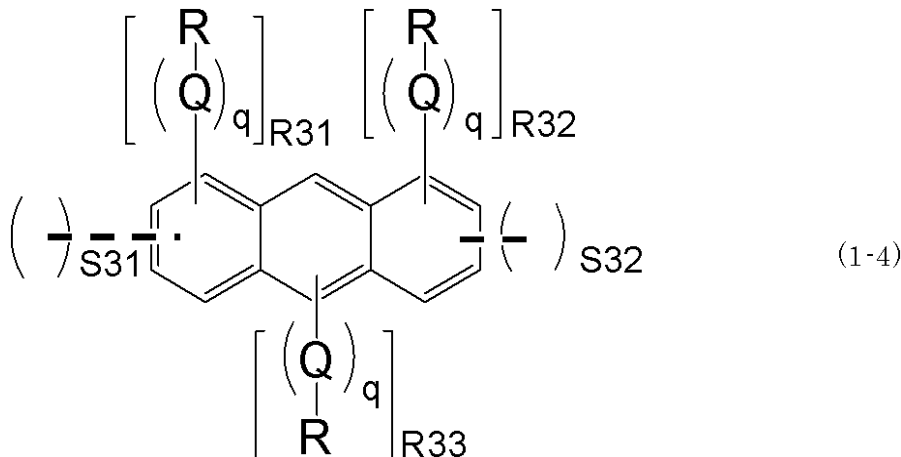


20

(上記式(1-3)中、R、Q、qは上記と同様であり、R21は0~4の整数であり、R22は0~4の整数であり、S21は0~2の整数であり、S22は0~2の整数であり、 $1 \leq \text{S21} + \text{S22} \leq 4$ 、 $2 \leq \text{R21} + \text{R22} + 2 \times (\text{S21} + \text{S22}) \leq 8$ である。破線は、上記式(1-3)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-3)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

30

【化 1 3】



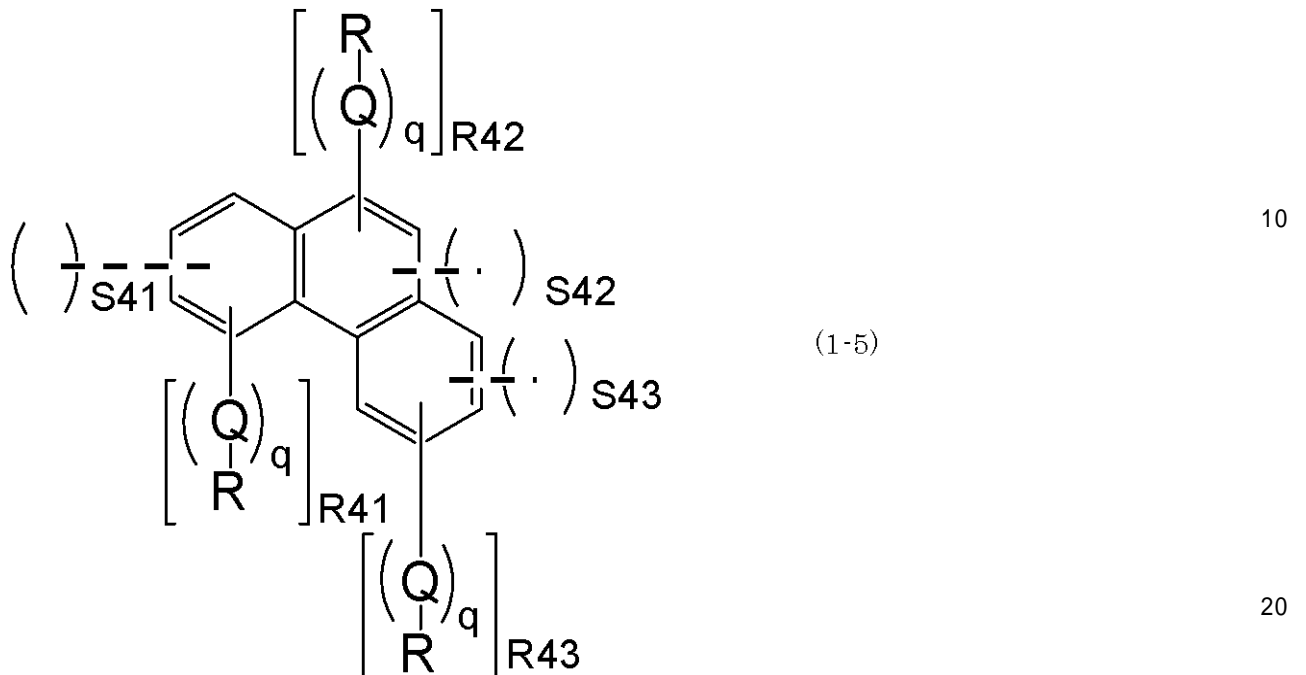
40

(上記式(1-4)中、R、Q、qは上記と同様であり、R31は0~4の整数、R32は0~4の整数、R33は0~2の整数、S31は0~2の整数、S32は0~2の整数であり、 $1 \leq \text{S31} + \text{S32} \leq 4$ 、 $2 \leq \text{R31} + \text{R32} + \text{R33} + 2 \times (\text{S31} + \text{S32}) \leq 8$ である。破線は、上記式(1-4)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-4)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

50

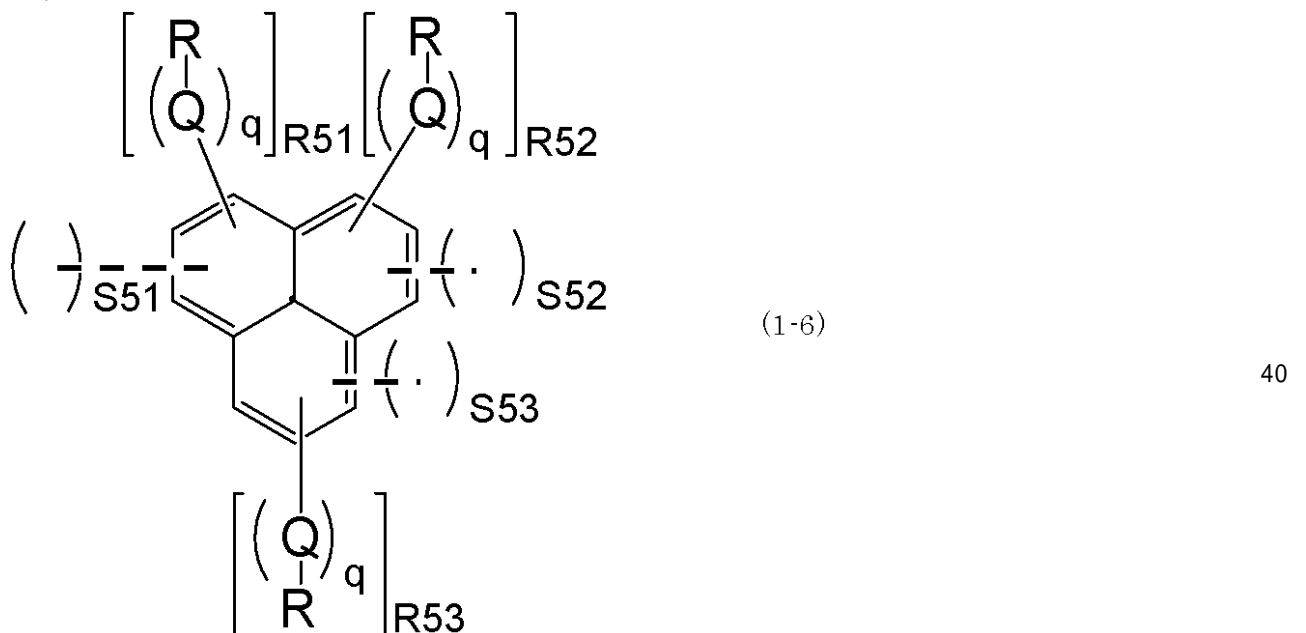
) 10である。破線は、上記式(1-4)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-4)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

【化14】



(上記式(1-5)中、R、Q、qは上記と同様であり、R41は0~4の整数であり、R42は0~2の整数であり、R43は0~4の整数であり、S41は0~2の整数であり、S42は0又は1の整数であり、S43は0~2の整数であり、 $1 \leq S41 + S42 + S43 \leq 5$ 、 $2 \leq R41 + R42 + R43 + 2 \times (S41 + S42 + S43) \leq 10$ である。破線は、上記式(1-5)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-5)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

【化15】



(上記式(1-6)中、R、Q、qは上記と同様であり、R51は0~3の整数であり、R52は0~3の整数であり、R53は0~3の整数であり、S51は0又は1の整数であり、S52は0又は1の整数であり、S53は0又は1の整数であり、 $1 \leq S51 + S52 + S53 \leq 3$ である。破線は、上記式(1-6)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-6)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

10

20

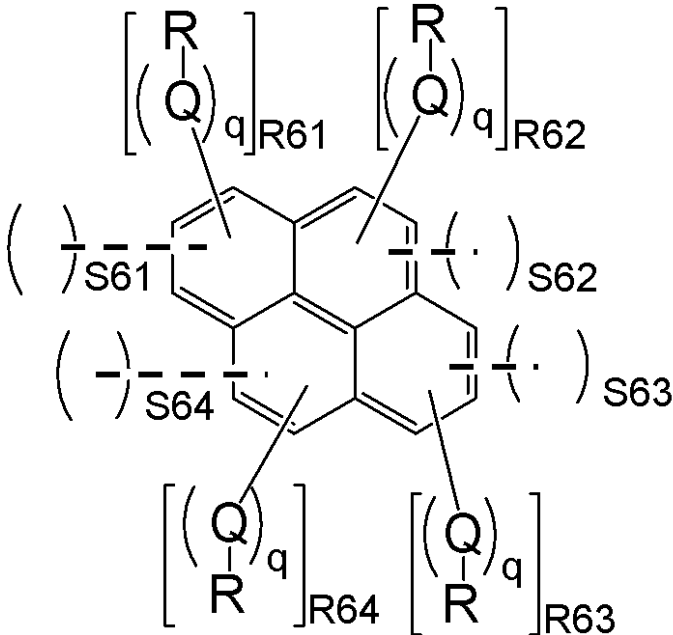
30

40

50

2 + S 5 3 3、2 R 5 1 + R 5 2 + R 5 3 + 2 × (S 5 1 + S 5 2 + S 5 3) 9 である。破線は、上記式 (1 - 6) の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式 (1 - 6) の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

【化 1 6】



10

(1-7)

20

(上記式 (1 - 7) 中、R、Q、qは上記と同様であり、R 6 1は0 ~ 3の整数であり、R 6 2は0又は1の整数であり、R 6 3は0 ~ 3の整数であり、R 6 4は0 ~ 2の整数であり、S 6 1は0又は1の整数であり、S 6 2は0又は1の整数であり、S 6 3は0又は1の整数であり、S 6 4は0又は1の整数であり、1 S 6 1 + S 6 2 + S 6 3 + S 6 4 4、2 R 6 1 + R 6 2 + R 6 3 + R 6 4 + 2 × (S 6 1 + S 6 2 + S 6 3 + S 6 4) 10である。破線は、上記式 (1 - 7) の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式 (1 - 7) の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

30

【0029】

このような樹脂であれば、高度な埋め込み / 平坦化特性、曲り耐性、エッチング耐性を有する有機膜を提供できる有機膜形成用組成物の材料として好適に用いることができる。

【発明の効果】

【0030】

以上説明したように、本発明であれば、高度なエッチング耐性、エッチング時のよれ耐性、及び平坦化特性を併せ持つ有機膜を形成するための有機膜材料の成分として有用な樹脂、及びこの樹脂を含む有機膜形成用組成物を提供できる。また、この有機膜形成用組成物は、優れたエッチング耐性と平坦性を有するので、例えば、2層レジストプロセス、ケイ素含有レジスト下層膜を用いた3層レジストプロセス、又はケイ素含有レジスト下層膜及び有機反射防止膜を用いた4層レジストプロセスといった多層レジストプロセスにおけるレジスト下層膜材料として極めて有用である。また、本発明のパターン形成方法であれば、遠紫外線、KrFエキシマレーザー光 (248 nm)、ArFエキシマレーザー光 (193 nm)、F₂レーザー光 (157 nm)、Kr₂レーザー光 (146 nm)、Ar₂レーザー光 (126 nm)、極端紫外線 (EUV、13.5 nm)、電子線 (EB)、X線露光を好適に用いることができるため、多層レジストプロセスにおいて、被加工基板に微細なパターンを高精度で形成することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図 1】本発明の3層レジストプロセスによるパターン形成方法の一例の説明図である。

50

【発明を実施するための形態】

【0032】

上述のように、高度な埋め込み／平坦化特性、エッチング耐性を有する有機膜形成用組成物、及び該有機膜形成用組成物に有用な有機膜形成用樹脂の開発が求められていた。

【0033】

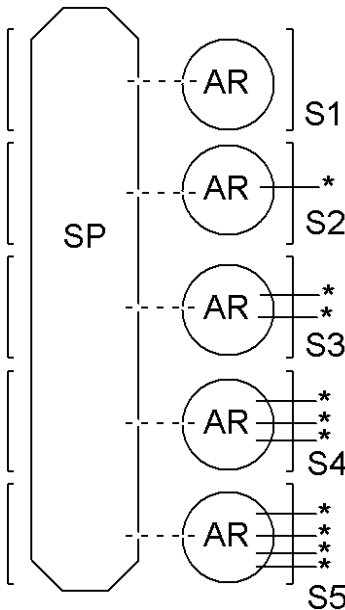
本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、スピロ構造に芳香環を含む環構造が一辺を共有して結合している構造が繰り返される樹脂を含む有機膜形成用組成物であれば、加熱するとスピロ環構造からHXが脱離し、炭素-炭素結合の転移によりナフタレン構造を形成するため、有機膜全体がエッチング耐性の高い芳香環構造が縮合した構造となり、これにより回転塗布等による高度な埋め込み／平坦化特性を有し、更に、芳香環が縮合した水素原子の少ない構造を形成するため、高度な曲り・よれ耐性とエッチング耐性を有する有機膜を提供できる有機膜形成用組成物となることを見出し、本発明を完成させた。

10

【0034】

すなわち、本発明は、(I)繰り返し単位の少なくとも一部に、下記一般式(1)で示される、芳香環を含む環構造ARと、4個の前記ARと結合したスピロ構造SPとが交互に繰り返される構造を含む樹脂と、(II)有機溶剤と、を含有するものである有機膜形成用組成物である。

【化17】



(1)

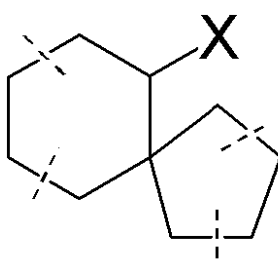
20

30

(上記一般式(1)中、SPは下記式(1-1)で示されるスピロ構造、ARは下記式(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-5)、(1-6)、又は(1-7)で示される、芳香環を含む環構造であり、S1は0~3の整数、S2、S3、S4、S5はそれぞれ独立して0~4の整数であり、 $S1 + S2 + S3 + S4 + S5 = 4$ である。ここで破線は、前記SPの環構造と前記ARの芳香環が一辺を共有して結合していることを示し、*は、前記ARの芳香環と、隣の繰り返し単位のスピロ構造の環構造が一辺を共有して結合していることを表す。)

40

【化18】

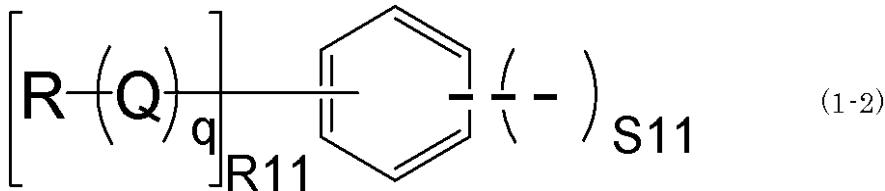


(1-1)

50

(上記式(1-1)中、Xは水酸基、炭素数1~10のアルコキシ基、アシロキシ基、アルキルスルホキシ基、又はアリールスルホキシ基であり、各基の水素原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルコキシ基、アシル基、又はアシロキシ基で置換されていてもよい。破線は、上記式(1-1)の環構造が上記一般式(1)中のARの芳香環と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記ARは、スピロ構造の隣り合う辺が別のARの芳香環と共有されておらず、前記Xやスピロ結合もない辺にのみ結合する。)

【化19】

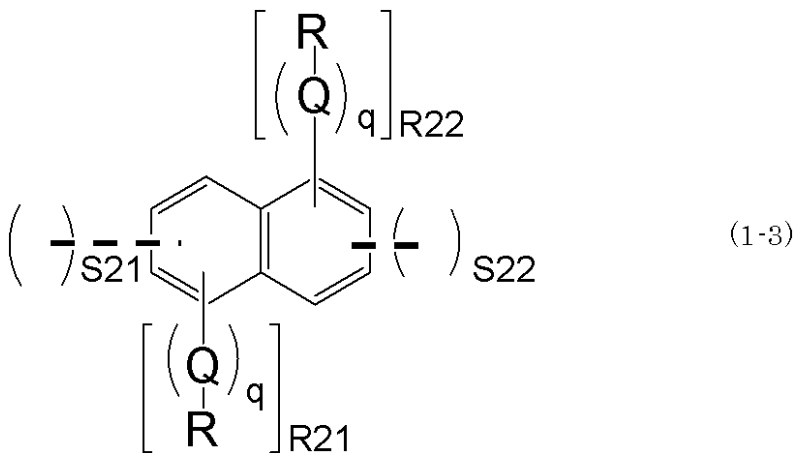


10

(上記式(1-2)中、Rはすべて同じでも異なってもよく、炭素数1~20の飽和又は不飽和の一価炭化水素基であり、Qは-O-、-CO-、-(CO)-O-、又は-O-(CO)-であり、qは0又は1であり、R11は0~4の整数であり、S11は1~3の整数であり、 $2 \leq \text{R11} + 2 \times \text{S11} \leq 6$ である。破線は、上記式(1-2)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-2)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

20

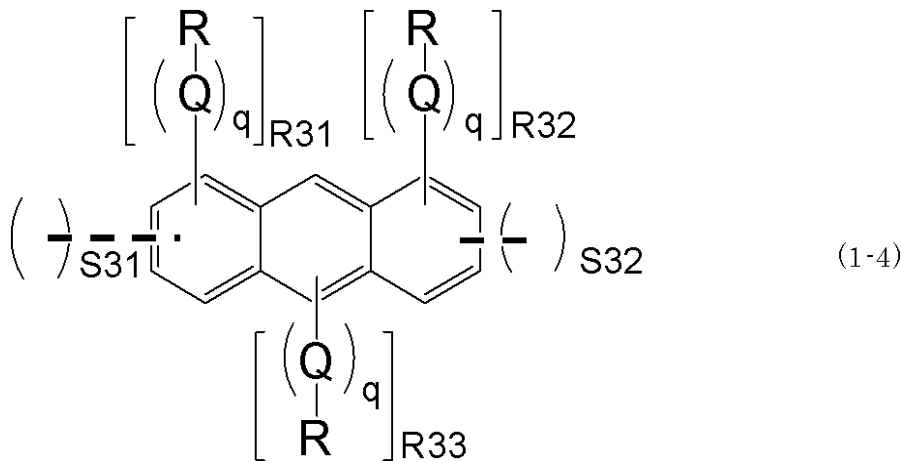
【化20】



30

(上記式(1-3)中、R、Q、qは上記と同様であり、R21は0~4の整数であり、R22は0~4の整数であり、S21は0~2の整数であり、S22は0~2の整数であり、 $1 \leq \text{S21} + \text{S22} \leq 4$ 、 $2 \leq \text{R21} + \text{R22} + 2 \times (\text{S21} + \text{S22}) \leq 8$ である。破線は、上記式(1-3)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-3)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

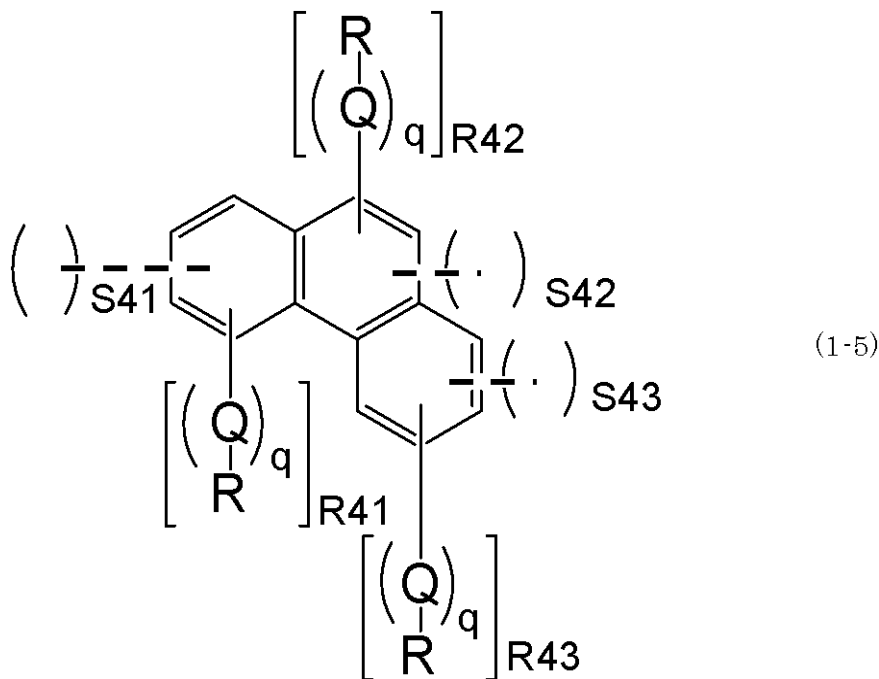
【化 2 1】



10

(上記式(1-4)中、R、Q、qは上記と同様であり、R31は0~4の整数、R32は0~4の整数、R33は0~2の整数、S31は0~2の整数、S32は0~2の整数であり、 $1 \leq S31 + S32 \leq 4$ 、 $2 \leq R31 + R32 + R33 + 2 \times (S31 + S32) \leq 10$ である。破線は、上記式(1-4)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-4)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

【化 2 2】



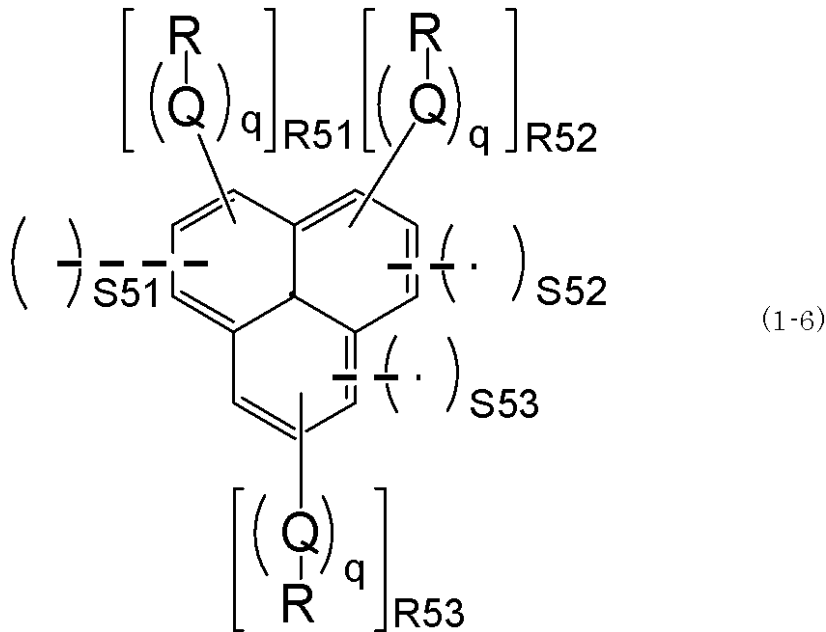
20

30

(上記式(1-5)中、R、Q、qは上記と同様であり、R41は0~4の整数であり、R42は0~2の整数であり、R43は0~4の整数であり、S41は0~2の整数であり、S42は0又は1の整数であり、S43は0~2の整数であり、 $1 \leq S41 + S42 + S43 \leq 5$ 、 $2 \leq R41 + R42 + R43 + 2 \times (S41 + S42 + S43) \leq 10$ である。破線は、上記式(1-5)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-5)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

40

【化23】

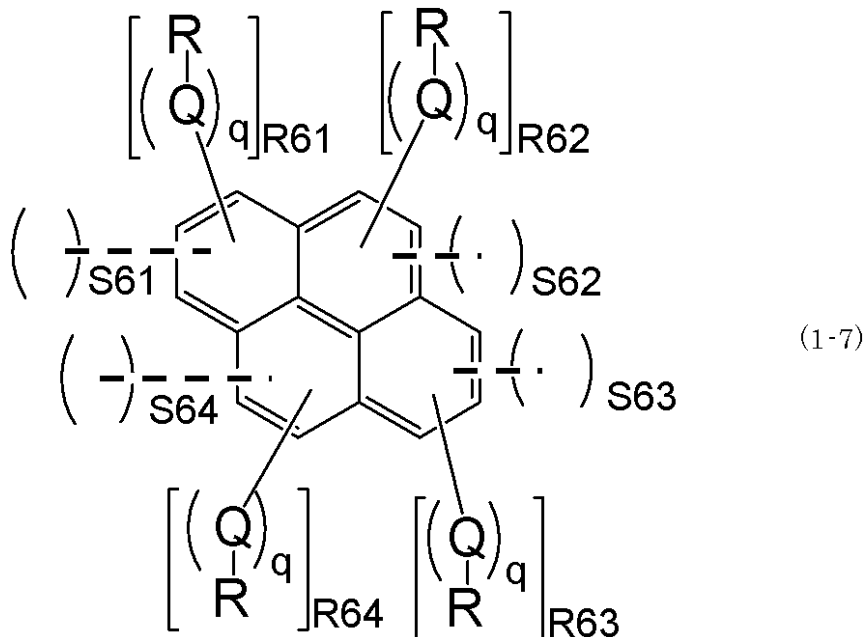


10

(上記式(1-6)中、R、Q、qは上記と同様であり、R51は0~3の整数であり、R52は0~3の整数であり、R53は0~3の整数であり、S51は0又は1の整数であり、S52は0又は1の整数であり、S53は0又は1の整数であり、 $1 \leq S51 + S52 + S53 \leq 3$ 、 $2 \leq R51 + R52 + R53 + 2 \times (S51 + S52 + S53) \leq 9$ である。破線は、上記式(1-6)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-6)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

20

【化24】



30

40

(上記式(1-7)中、R、Q、qは上記と同様であり、R61は0~3の整数であり、R62は0又は1の整数であり、R63は0~3の整数であり、R64は0~2の整数であり、S61は0又は1の整数であり、S62は0又は1の整数であり、S63は0又は1の整数であり、S64は0又は1の整数であり、 $1 \leq S61 + S62 + S63 + S64 \leq 4$ 、 $2 \leq R61 + R62 + R63 + R64 + 2 \times (S61 + S62 + S63 + S64) \leq 10$ である。破線は、上記式(1-7)の芳香環が前記スピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、前記スピロ構造は、上記式(1-7)の芳香環の

50

隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。)

【0035】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

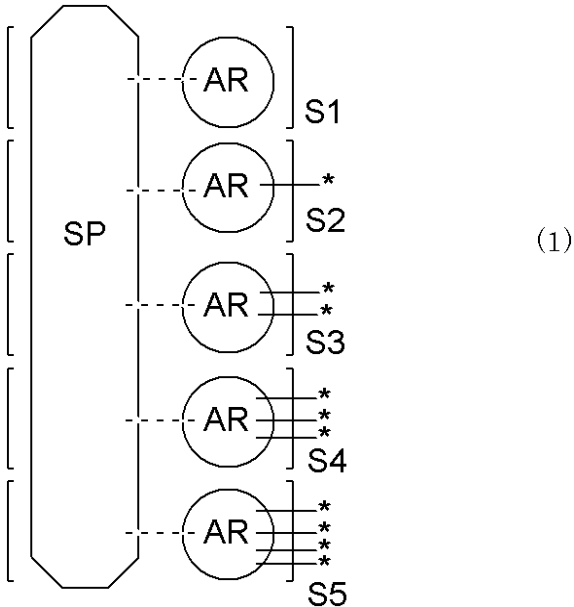
【0036】

<有機膜形成用樹脂>

本発明の有機膜形成用樹脂は、繰り返し単位の少なくとも一部に、一般式(1)で示される、芳香環を含む環構造ARと、4個の該ARと結合したスピロ構造SPとが交互に繰り返される構造を含むものである。

【0037】

【化25】



10

20

【0038】

上記一般式(1)中、S1は0~3の整数、S2、S3、S4、S5はそれぞれ独立して0~4の整数であり、 $S1 + S2 + S3 + S4 + S5 = 4$ である。ここで破線は、SPの環構造とARの芳香環が一边を共有して結合していることを示し、*は、ARの芳香環と、隣の繰り返し単位のスピロ構造の環構造が一边を共有して結合していることを表す。

30

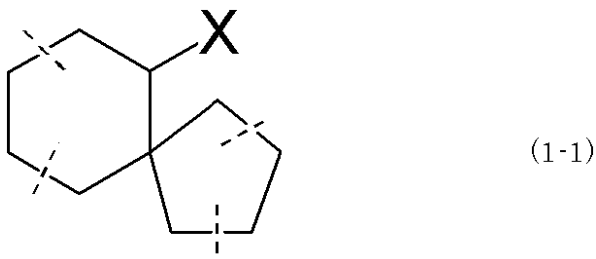
【0039】

上記一般式(1)中、SPは下記式(1-1)で示されるスピロ構造、ARは下記式(1-2)、(1-3)、(1-4)、(1-5)、(1-6)、又は(1-7)で示される、芳香環を含む環構造である。SPとARは、SPの五員環又は六員環の一边と、ARの芳香環の一边を共有して結合しており、このSPとARの結合が繰り返されるため、本発明の有機膜形成用樹脂は、繰り返し単位の少なくとも一部に、主鎖が環構造だけで形成される構造を持つ。

【0040】

[スピロ構造(SP)]

【化26】



40

【0041】

50

本発明の有機膜形成用樹脂に含まれるスピロ構造（SP）は、上記式（1-1）で示されるスピロ構造である。上記式（1-1）中、Xは水酸基、炭素数1～10のアルコキシ基、アシロキシ基、アルキルスルホキシ基、又はアリールスルホキシ基であり、各基の水素原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、アルコキシ基、アシル基、又はアシロキシ基で置換されていてもよい。

【0042】

上記式（1-1）中、破線は、SPの環構造が上記一般式（1）中のARの芳香環と一辺を共有して結合していることを表す。なお、SPに結合するARは、SPの隣り合う辺が別のARの芳香環と共有されておらず、Xや、五員環と六員環が一点で結合しているスピロ結合もない辺にのみ結合する。すなわち、上記式（1-1）において、破線と交わっている4辺と4つのARの芳香環の1辺がそれぞれ共有され、結合する。

10

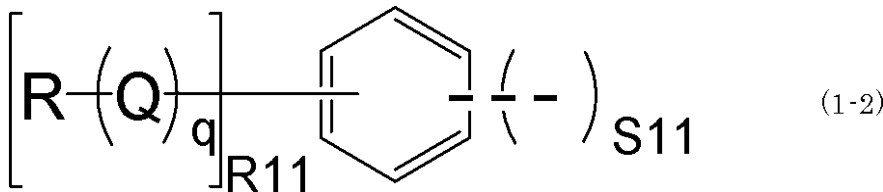
【0043】

[芳香環を含む環構造（AR）]

本発明の有機膜形成用樹脂に含まれる芳香環を含む環構造（AR）は、以下の式（1-2）～（1-7）のいずれかの構造式で示される構造である。

【0044】

【化27】



20

【0045】

上記式（1-2）中、Rはすべて同じでも異なってもよく、炭素数1～20の飽和又は不飽和の一価炭化水素基であり、Qは-O-、-CO-、-(CO)-O-、又は-O-(CO)-であり、qは0又は1であり、R11は0～4の整数であり、S11は1～3の整数であり、 $2 \leq \text{R11} + 2 \times \text{S11} \leq 6$ である。

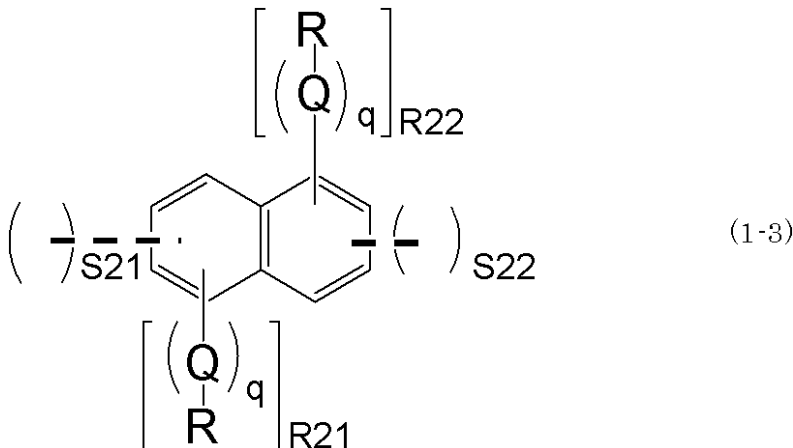
【0046】

上記式（1-2）中、破線は、上記式（1-2）の芳香環がスピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、スピロ構造は、上記式（1-2）の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。すなわち、上記式（1-2）で示されるARは、最大で3つまでのスピロ構造と結合できる。

30

【0047】

【化28】



40

【0048】

上記式（1-3）中、R、Q、qは前述の通りであり、R21は0～4の整数であり、R22は0～4の整数であり、S21は0～2の整数であり、S22は0～2の整数であり、 $1 \leq \text{S21} + \text{S22} \leq 4$ 、 $2 \leq \text{R21} + \text{R22} + 2 \times (\text{S21} + \text{S22}) \leq 8$ である

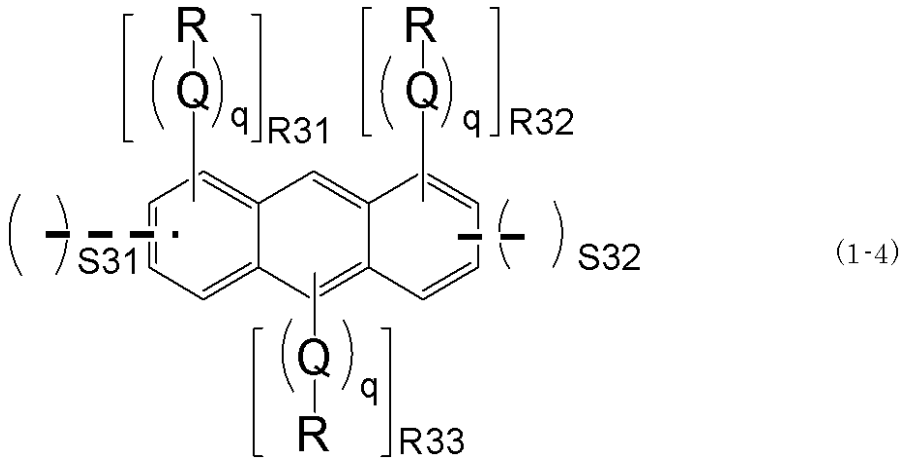
50

【0049】

上記式(1-3)中、破線は、上記式(1-3)の芳香環がスピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、スピロ構造は、上記式(1-3)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。また、上記式(1-3)中において2つの芳香環が一辺を共有して結合している辺と隣り合う辺にも、スピロ構造は結合できない。すなわち、上記式(1-3)で示されるARは、2つの芳香環がそれぞれ2つのスピロ構造と結合できるので、最大で4つまでのスピロ構造と結合できる。

【0050】

【化29】



【0051】

上記式(1-4)中、R、Q、qは前述の通りであり、R31は0~4の整数、R32は0~4の整数、R33は0~2の整数、S31は0~2の整数、S32は0~2の整数であり、 $1 \leq S31 + S32 \leq 4$ 、 $2 \leq R31 + R32 + R33 + 2 \times (S31 + S32) \leq 10$ である。

【0052】

上記式(1-4)中、破線は、上記式(1-4)の芳香環がスピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、スピロ構造は、上記式(1-4)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。また、上記式(1-4)中において2つの芳香環が一辺を共有して結合している辺と隣り合う辺にも、スピロ構造は結合できない。すなわち、上記式(1-4)で示されるARは、中心の芳香環はスピロ構造と結合できず、両端の2つの芳香環がそれぞれ2つのスピロ構造と結合できるので、最大で4つまでのスピロ構造と結合できる。

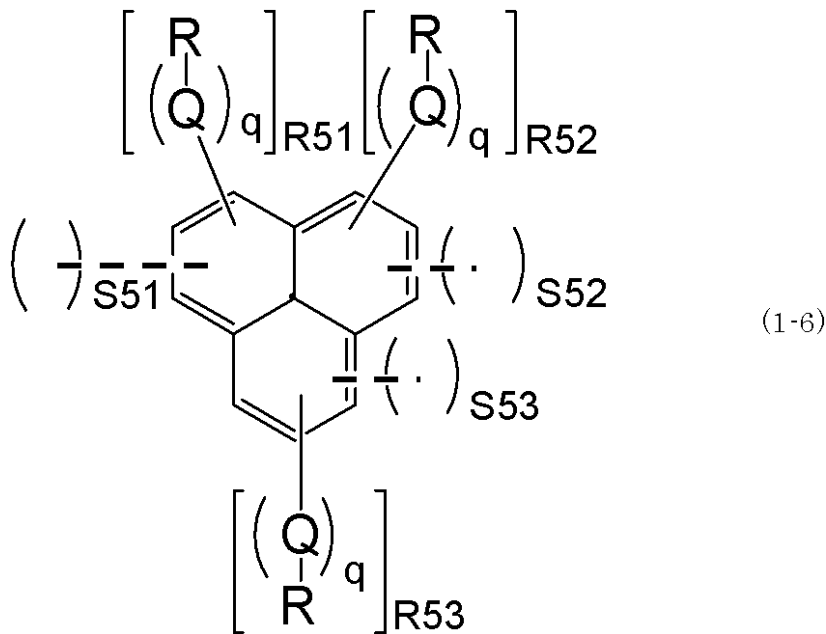
【0053】

10

20

30

【化 3 1】



10

【 0 0 5 7 】

上記式(1-6)中、R、Q、qは前述の通りであり、R51は0~3の整数であり、R52は0~3の整数であり、R53は0~3整数であり、S51は0又は1の整数であり、S52は0又は1の整数であり、S53は0又は1の整数であり、 $1 - S51 + S52 + S53 \leq 3$ 、 $2 - R51 + R52 + R53 + 2 \times (S51 + S52 + S53) \leq 9$ である。

20

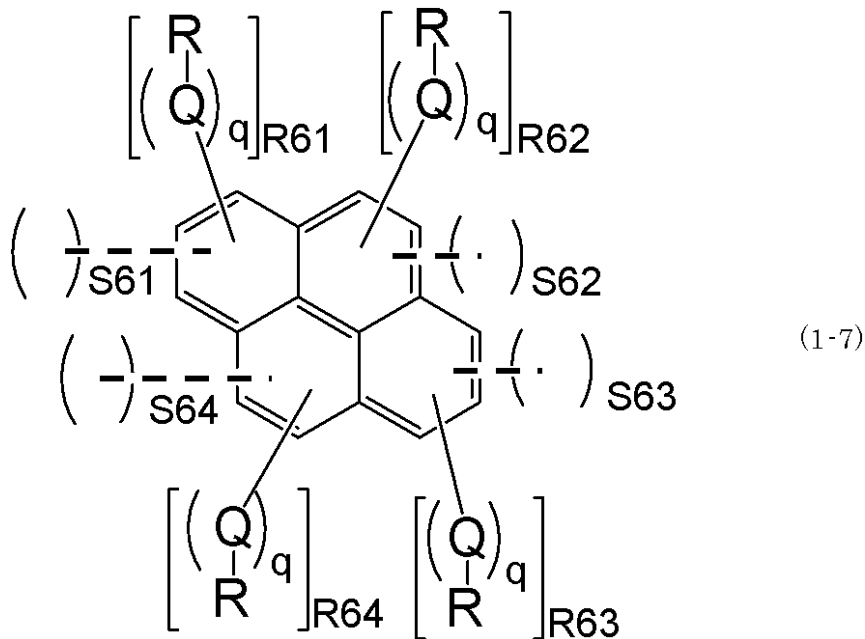
【 0 0 5 8 】

上記式(1-6)中、破線は、上記式(1-6)の芳香環がスピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、スピロ構造は、上記式(1-6)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。また、上記式(1-6)中において2つの芳香環が一辺を共有して結合している辺と隣り合う辺にも、スピロ構造は結合できない。すなわち、上記式(1-6)で示されるARは、3つの芳香環がそれぞれ1つのスピロ構造と結合できるので、最大で3つまでのスピロ構造と結合できる。

30

【 0 0 5 9 】

【化32】



10

【0060】

上記式(1-7)中、R、Q、qは前述の通りであり、R61は0~3の整数であり、R62は0又は1の整数であり、R63は0~3の整数であり、R64は0~2の整数であり、S61は0又は1の整数であり、S62は0又は1の整数であり、S63は0又は1の整数であり、S64は0又は1の整数であり、 $1 - S61 + S62 + S63 + S64 + 2R61 + R62 + R63 + R64 + 2 \times (S61 + S62 + S63 + S64) = 10$ である。

20

【0061】

上記式(1-7)中、破線は、上記式(1-7)の芳香環がスピロ構造の環構造と一辺を共有して結合していることを表す。なお、スピロ構造は、上記式(1-7)の芳香環の隣り合う辺が別のスピロ構造の環構造と共有されていない辺にのみ結合する。また、上記式(1-7)中において2つの芳香環が一辺を共有して結合している辺と隣り合う辺にも、スピロ構造は結合できない。すなわち、上記式(1-7)で示されるARは、4つの芳香環がそれぞれ1つのスピロ構造と結合できるので、最大で4つまでのスピロ構造と結合できる。

30

【0062】

[有機膜形成用樹脂の製造方法]

ここで、本発明の有機膜形成用樹脂の製造方法の一例として、下記の工程を含む製造方法を挙げることが出来るが、これに限定されない。

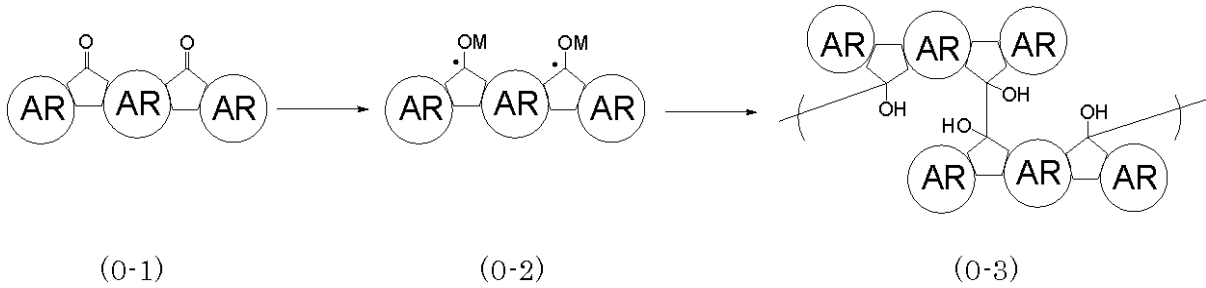
【0063】

(工程：ポリオール化合物(0-3)の製造)

一つの分子内に2個の芳香環と縮合した5員環ケトンを2個以上含有する化合物である出発物質(0-1)を原料にして、アルカリ金属やアルカリ土類金属による1電子還元反応(0-2)を経由するピナコールカップリング反応によりポリオール化合物(0-3)を製造する。

40

【化 3 3】



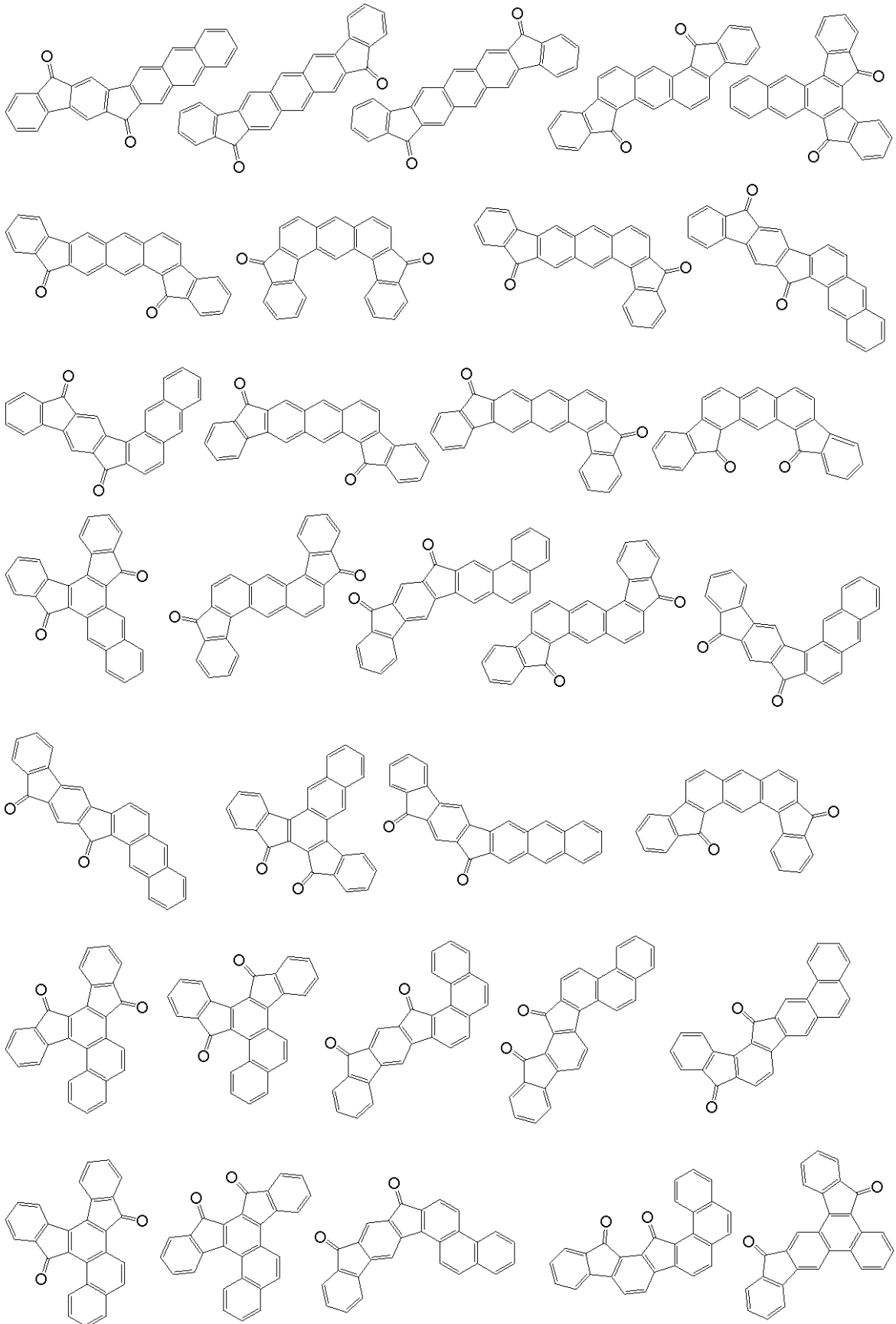
(ARは式(1-2)~(1-7)で示される芳香環を含む環構造であり、Mはアルカリ金属又はアルカリ土類金属である。) 10

【0064】

ポリオール化合物(0-3)は、例えば、下記一般式で例示される出発物質(0-1)から製造することが出来るが、以下に限定されない。

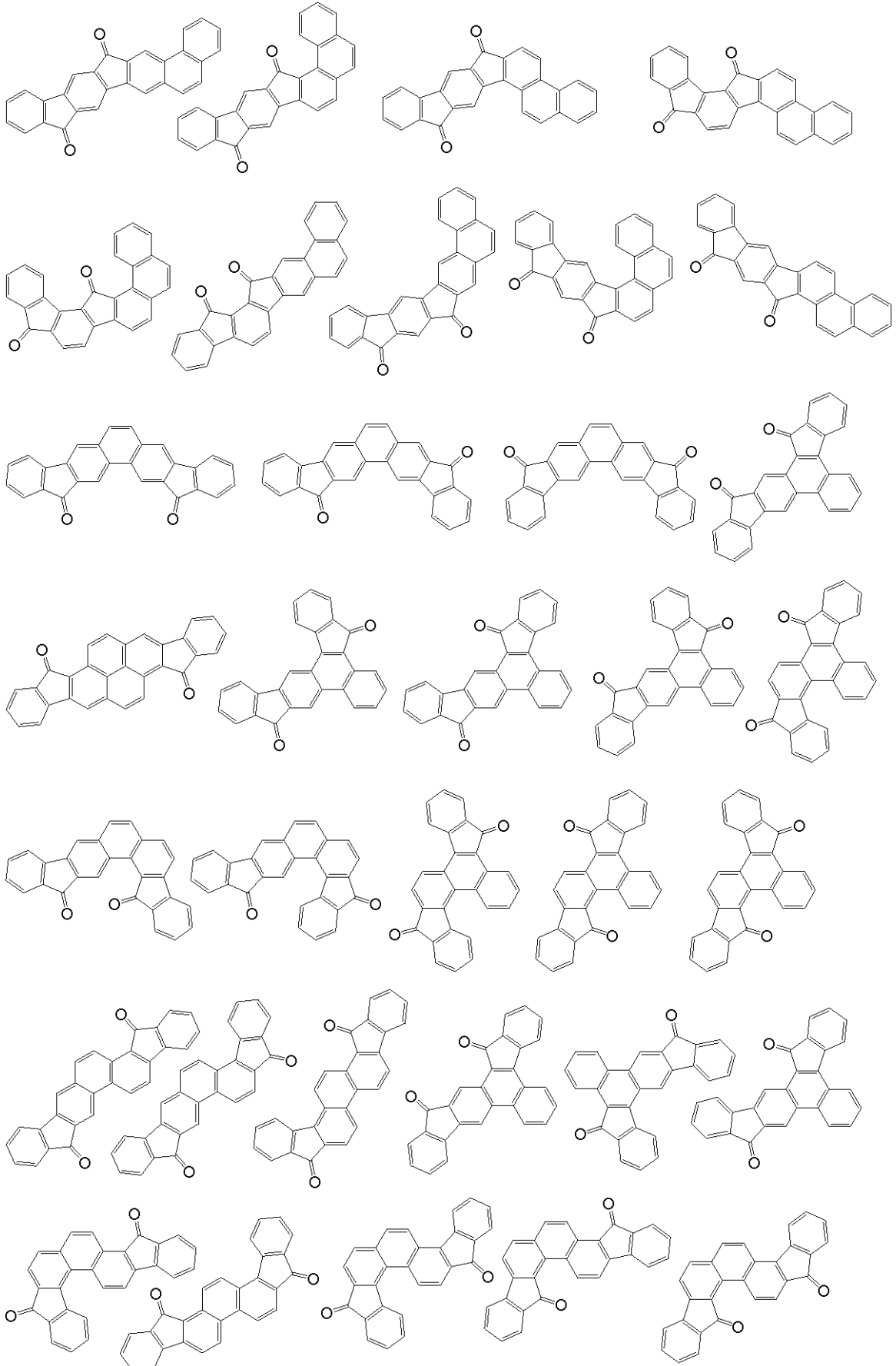
【0065】

【化 3 5】



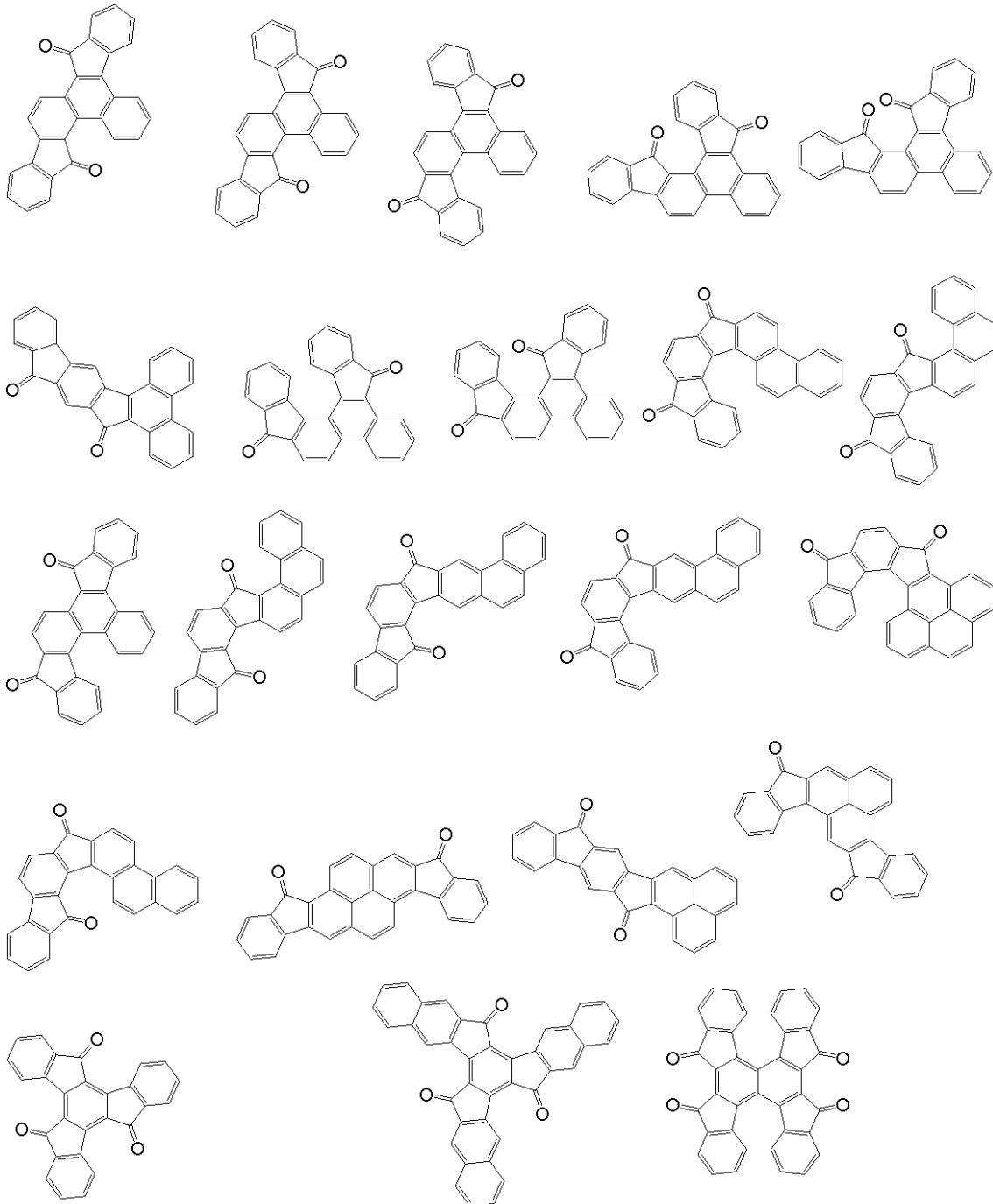
【 0 0 6 7 】

【化 3 6】



【 0 0 6 8 】

【化 3 7】



10

20

30

【0069】

上記の構造式で示される出発物質の水素原子は、置換されていてもよく、好ましい置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、アリル基、プロパルギル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ビニロキシ基、アリロキシ基、プロパルギルオキシ基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントレニル基、ピレニル基、ヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基が挙げられる。

40

【0070】

調製する有機膜形成用樹脂の要求性能に合わせて、適切な構造の出発物質を組み合わせることで用いることが可能である。平坦化特性の向上に寄与する側鎖構造や、エッチング耐性、耐熱性に寄与する剛直な芳香環構造等を含む出発物質を任意の割合で組み合わせることで、本発明の有機膜形成用組成物は、埋め込み/平坦化特性とエッチング耐性をより高い次元で両立することが可能である。

【0071】

50

また、ピナコールカップリング反応によるポリオール化合物(0-3)の製造において、有機膜形成用組成物の埋め込み特性や溶剤への溶解性の改善等のために、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ベンゾフェノン、フルオレノン、ベンゾフルオレノン等のケトン類やベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、アントラセンアルデヒド等の芳香族アルデヒド、アセナフタキノン、シクロペンタ[f、g]テトラセン-1,2-ジオン、1,2-インダンジオン等のジケトン類を上述した出発物質(0-1)と組み合わせて用いることができる。

【0072】

ポリオール化合物(0-3)は通常、出発物質(0-1)を、有機溶媒中でLi、K、Na等のアルカリ金属類もしくはCa、Mg等のアルカリ土類金属類の存在下で、室温又は必要に応じて冷却もしくは加熱下で1電子還元反応させることで得ることが出来る。

10

【0073】

工程の上記反応で用いられる有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の炭化水素類等を挙げることができ、これらを単独あるいは2種類以上を混合して用いることができる。

【0074】

反応方法としては、出発物質(0-1)と触媒であるアルカリ金属又はアルカリ土類金属を一括で仕込む方法、出発物質(0-1)を分散又は溶解後、触媒を一括投入する方法、触媒を分散後、出発物質(0-1)を一括又は分割し添加、又は溶剤で希釈し滴下する方法がある。反応終了後、反応に使用した触媒を除去するために有機溶剤に希釈後、分液洗浄を行い、目的物であるポリオール化合物(0-3)を回収することができる。

20

【0075】

工程で触媒を除去する際に使用する有機溶剤としては、目的物であるポリオール化合物(0-3)を溶解でき、水と混合しても2層分離するものであれば特に限定されないが、例えば、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のエステル類、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチル-t-ブチルエーテル、エチルシクロペンチルメチルエーテル等のエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエチレン等の塩素系溶剤類、及びこれらの混合物等を挙げることが出来る。

30

【0076】

工程で用いられる洗浄水としては、通常、脱イオン水や超純水と呼ばれているものを使用すればよい。洗浄回数は1回以上であればよいが、10回以上洗浄しても洗浄しただけの効果が得られるとは限らないため、好ましくは1~5回程度である。

【0077】

分液洗浄の際に系内の触媒を除去するため、酸性水溶液で洗浄を行ってもよい。酸としては、特に限定されないが、例えば、塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、ヘテロポリ酸等の無機酸類、シュウ酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機酸類等が挙げられる。

40

【0078】

上記の酸性水溶液による分液洗浄後、続けて中性の水で洗浄してもよい。中性水としては、上記で述べた脱イオン水や超純水等を使用すればよい。洗浄回数は1回以上であればよいが、回数が少なく酸性成分を除去できないことがある。また、10回以上洗浄しても洗浄しただけの効果は得られるとは限らないため、好ましくは1~5回、より好ましくは2~5回程度である。

【0079】

50

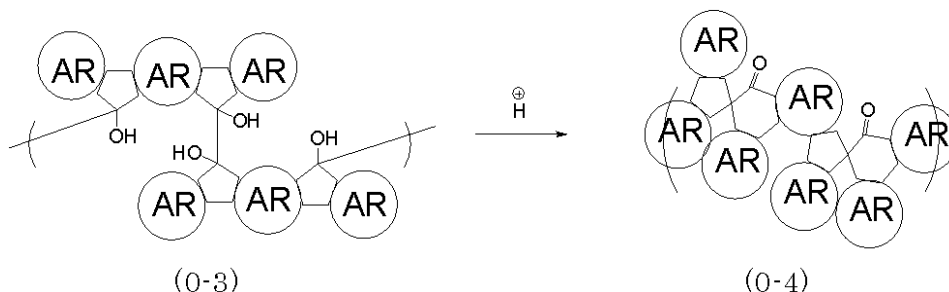
更に、分液操作後の反応生成物は、減圧又は常圧で溶剤を濃縮乾固又は晶出操作を行い粉体として回収することもできる。また、次の工程の操作性改善のため、適度な濃度の溶液状態にしておくことも可能である。

【0080】

(工程：スピロケトン化合物(0-4)の製造)

ポリオール化合物(0-3)を酸処理して芳香環を転位させて、スピロケトン化合物(0-4)を製造する。

【化38】



10

【0081】

スピロケトン化合物(0-4)は 工程で製造されたポリオール化合物(0-3)から製造することが出来る。

【0082】

スピロケトン化合物(0-4)は、通常、有機溶媒中で酸触媒の存在下、室温又は必要に応じて冷却又は加熱下で得ることが出来る。 工程で用いられる酸触媒としては、特に限定されないが、例えば、塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、ヘテロポリ酸等の無機酸類、シュウ酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機酸類、三塩化アルミニウム、アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、四塩化錫、四臭化錫、二塩化ジブチル錫、ジブチル錫ジメトキシド、ジブチル錫オキシド、四塩化チタン、四臭化チタン、チタン(IV)メトキシド、チタン(IV)エトキシド、チタン(IV)イソプロポキシド、酸化チタン(IV)等のルイス酸類等を挙げることができる。

20

30

【0083】

工程の上記反応で用いられる有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセロール、エチ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等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、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メチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエチレン等の塩素系溶剤類、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等の炭化水素類、アセトニトリル等のニトリル類、アセトン、エチルメチルケトン、イソブチルメチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のエステル類、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミド等の非プロトン性極性溶媒類が挙げられ、これらを単独あるいは2種類以上を混合して用いることができる。

40

【0084】

反応方法としては、ポリオール化合物(0-3)と酸触媒を一括で仕込む方法、ポリオール化合物(0-3)を分散又は溶解後、酸触媒を一括又は分割により添加する方法、溶剤で希釈し滴下する方法、酸触媒を分散後又は溶解後、ポリオール化合物(0-3)を一括又は分割により添加する方法や、有機溶剤で希釈し滴下する方法がある。反応終了後、反応に使用した酸触媒を除去するために有機溶剤に希釈後、分液洗浄を行い目的物である

50

スピロケトン化合物(0-4)を回収できる。

【0085】

工程で触媒を除去する際に使用する有機溶剤としては、目的物であるスピロケトン化合物(0-4)を溶解でき、水と混合しても2層分離するものであれば特に限定されないが、工程で触媒を除去する際に使用する有機溶剤として例示された有機溶剤を使用できる。

【0086】

工程で用いられる洗浄水としては、通常、脱イオン水や超純水と呼ばれているものを使用すればよい。洗浄回数は1回以上であればよいが、10回以上洗浄しても洗浄しただけの効果は得られるとは限らないため、好ましくは1~5回程度である。

【0087】

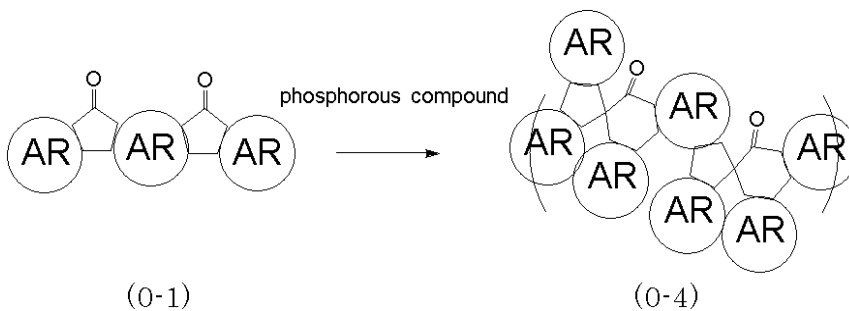
更に、分液操作後の反応生成物は、減圧又は常圧で溶剤を濃縮乾固又は晶出操作を行い粉体として回収することもできる。また、次の工程の操作性改善のため、適度な濃度の溶液状態にしておくことも可能である。

【0088】

(工程：スピロケトン化合物(0-4)の製造の別法)

スピロケトン化合物(0-4)の製造方法の別法として、下記のように一つの分子内に2個の芳香環と縮合した5員環ケトンを含む2個以上含有する化合物である出発物質(0-1)を亜リン酸化合物と反応させることにより直接スピロケトン化合物(0-4)を製造することも可能である。

【化39】



【0089】

上記のように、スピロケトン化合物(0-4)は出発物質(0-1)から1工程で製造することも出来る。

【0090】

この場合、スピロケトン化合物(0-4)は、亜リン酸化合物存在下で加熱を行い反応させることにより得ることが出来る。このとき用いられる亜リン酸化合物としては、特に限定されないが、例えば、トリフェニルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリス(トリデシル)ホスファイト、トリオレイルホスファイトジフェニルモノ(2-エチルヘキシル)ホスファイト、ジフェニルモノデシルホスファイト及びジフェニルモノ(トリデシル)ホスファイト等の化合物が挙げられ、これらを単独、又は組み合わせて用いることができる。

【0091】

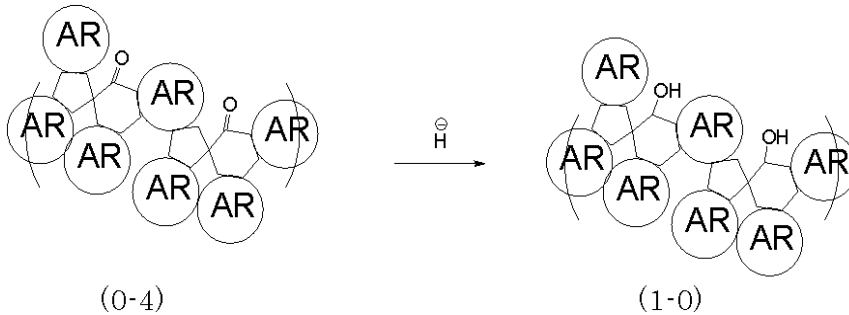
反応方法としては、出発物質(0-1)と亜リン酸化合物とを混合、加熱する方法が用いられる。スピロアルコール化合物(0-3)と同様に反応終了後、分液洗浄し、目的物であるスピロケトン化合物(0-4)を回収することも可能であるが、反応液を貧溶媒に晶出させ回収することも可能である。

【0092】

(工程：スピロアルコール化合物(1-0)の製造)

スピロケトン化合物(0-4)を還元してスピロアルコール化合物(1-0)を製造する。

【化40】



【0093】

スピロアルコール化合物(1-0)は、工程又は工程で製造されたスピロケトン化合物(0-4)から製造することが出来る。

【0094】

スピロアルコール化合物(1-0)は、通常、有機溶媒中で還元剤の存在下、室温又は必要に応じて冷却又は加熱下で得ることが出来る。

【0095】

工程で用いられる還元剤としては、特に限定されないが、例えば、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素ナトリウム等の金属水素化物を用いることができる。

【0096】

工程の上記反応で用いられる有機溶媒としては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の炭化水素類が挙げられ、これらを単独あるいは2種類以上を混合して用いることができる。

【0097】

反応方法としては、スピロケトン化合物(0-4)と還元剤を一括で仕込む方法、スピロケトン化合物(0-4)を分散又は溶解後、還元剤を一括又は分割により添加する方法、有機溶剤で希釈し滴下する方法、還元剤を分散後又は溶解後、スピロケトン化合物(0-4)を一括又は分割により添加する方法、有機溶剤で希釈し滴下する方法がある。反応終了後、反応に使用した還元剤を除去するために有機溶剤に希釈後、分液洗浄を行い目的物であるスピロアルコール化合物(1-0)を回収できる。

【0098】

工程で還元剤を除去する際に使用する有機溶剤としては、目的物であるスピロアルコール化合物(1-0)を溶解でき、水と混合すると2層分離するものであれば特に限定されないが、工程で触媒を除去する際に使用する有機溶剤として例示された溶剤が使用できる。

【0099】

工程で用いられる洗浄水としては、通常、脱イオン水や超純水と呼ばれているものを使用すればよい。洗浄回数は1回以上であればよいが、10回以上洗浄しても洗浄しただけの効果は得られるとは限らないため、好ましくは1~5回程度である。

【0100】

また、分液洗浄の際に、系内の酸性成分を除去するために、塩基性水溶液で洗浄を行ってもよい。このとき使用する塩基性水溶液に含まれる塩基としては、特に限定されないが、例えば、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属の炭酸塩、アンモニア、及び有機アンモニウム等が挙げられる。

【0101】

更に、分液洗浄の際に、系内の金属不純物又は塩基成分を除去するため、酸性水溶液で洗浄を行ってもよい。このとき使用する酸性水溶液に含まれる酸としては、特に限定されないが、例えば、塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、ヘテロポリ酸等の無機酸類、

10

20

30

40

50

シュウ酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機酸類等が挙げられる。

【0102】

工程での塩基性水溶液、酸性水溶液による分液洗浄はいずれか一方のみでもよいし、組み合わせて行ってもよい。組み合わせて分液洗浄を行う場合、塩基性水溶液、酸性水溶液の順に行うのが金属不純物除去の観点から好ましい。

【0103】

工程での塩基性水溶液、酸性水溶液による分液洗浄後、続けて中性の水で洗浄してもよい。中性水としては、上記で述べた脱イオン水や超純水等を使用すればよい。洗浄回数は1回以上であればよいが、確実に塩基成分、酸性成分を除去し、10回以上洗浄しても洗浄しただけの効果を得られるとは限らないため、好ましくは1～5回程度である。

10

【0104】

更に、分液操作後の反応生成物は、減圧又は常圧で溶剤を濃縮乾固又は晶出操作を行い粉体として回収することもできるが、有機膜材料を調製する際の操作性改善のため、適度な濃度の溶液状態にしておくことも可能である。このときの濃度としては、0.1～50質量%が好ましく、より好ましくは0.5～30重量%である。このような濃度であれば、粘度が高くなりにくいことから操作性を損なうことを防止することができ、また、溶剤の量が過大となることがないことから経済的になる。

【0105】

工程での晶出操作で用いる溶剤としては、スピロアルコール化合物(1-0)を溶解できるものであれば特に限定されないが、例えば、シクロヘキサノン、メチル-2-アミルケトン等のケトン類；3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-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類、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、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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；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、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらを単独あるいは2種類以上を混合して用いることができる。

20

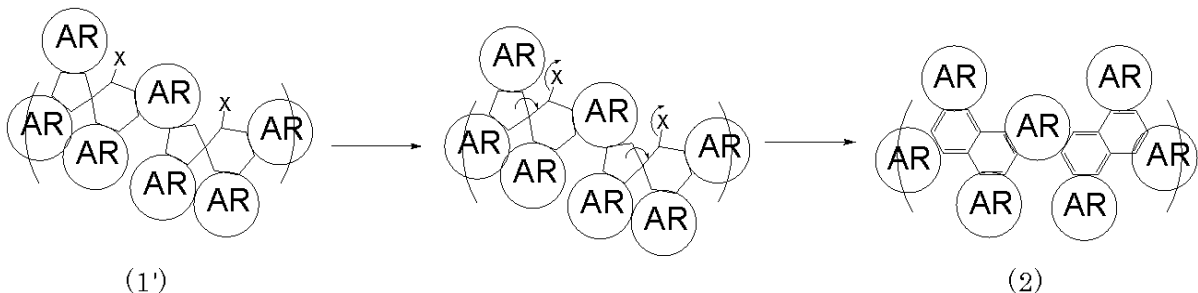
30

【0106】

工程で得られたスピロアルコール化合物(1-0)は、本発明の有機膜形成用樹脂(式(1-1)中、X = 水酸基のもの)として適用してもよいし、この水酸基を別の置換基に変換してもよい。本発明の有機膜形成用樹脂は熱、酸のいずれか、又はその両方の作用により4個のARの芳香環が縮合結合したナフタレン環含有化合物を形成することが出来る。すなわち、本発明の有機膜形成用樹脂において、(1')で示される構造は、被加工基板にコーティングされた後、熱処理されることでナフタレン環含有構造(2)となる。ナフタレン環含有構造(2)の繰り返し単位の主鎖は、芳香環だけで形成されているため、エッチング耐性の高い塗布膜として、基板上に成膜することが出来る。

40

【化41】



50

【0107】

なお、上記の(1')で示される構造は、説明のために例示的に示されたものであり、本発明の構造を限定するものではない。本発明は、(1')の他に、別の繰り返し単位を更に含んでいてもよい。

【0108】

<有機膜形成用組成物>

本発明の有機膜形成用組成物は、

(I)先述した、繰り返し単位の少なくとも一部に、一般式(1)で示される、芳香環を含む環構造ARと、4個の該ARと結合したスピロ構造SPとが交互に繰り返される構造を含む樹脂と、

(II)有機溶剤とを含有するものである。

【0109】

本発明の有機膜形成用組成物には、更に別の化合物やポリマーをブレンドすることもできる。ブレンド用化合物又はブレンド用ポリマーは、本発明の有機膜形成用組成物と混合し、スピロコーティングの成膜性や、段差を有する基板での埋め込み特性を向上させる役割を持つ。

【0110】

このような材料としては、特に限定されないが、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、3-tert-ブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、2-フェニルフェノール、3-フェニルフェノール、4-フェニルフェノール、3,5-ジフェニルフェノール、2-ナフチルフェノール、3-ナフチルフェノール、4-ナフチルフェノール、4-トリチルフェノール、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、カテコール、4-tert-ブチルカテコール、2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、2-プロピルフェノール、3-プロピルフェノール、4-プロピルフェノール、2-イソプロピルフェノール、3-イソプロピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、2-メトキシ-5-メチルフェノール、2-tert-ブチル-5-メチルフェノール、ピロガロール、チモール、イソチモール、4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,2'-ジメチル-4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,2'-ジアリル-4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,2'-ジフルオロ-4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,2'-ジフェニル-4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,2'-ジメトキシ-4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1')-スピロピインデン-6,6'-ジオール、3,3,3',3'-テトラメチル-2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1')-スピロピインデン-6,6'-ジオール、3,3,3',3',4,4'-ヘキサメチル-2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1')-スピロピインデン-6,6'-ジオール、5,5'-ジオール、5,5'-ジメチル-3,3,3',3'-テトラメチル-2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1')-スピロピインデン-6,6'-ジオール、1-ナフトール、2-ナフトール、2-メチル-1-ナフトール、4-メトキシ-1-ナフトール、7-メトキシ-2-ナフトール及び1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン等のジヒドロキシナフタレン、3-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸メチル、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ピフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4-ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、5-ビニ

10

20

30

40

50

ルノルボルナ - 2 - エン、 - ピネン、 - ピネン、リモネン等のノボラック樹脂、及びこれらの共重合体、ポリヒドロキシスチレン、ポリスチレン、ポリビニルナフタレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルカルバゾール、ポリインデン、ポリアセナフチレン、ポリノルボルネン、ポリシクロデセン、ポリテトラシクロドデセン、ポリノルトリシクレン、ポリ(メタ)アクリレートが挙げられる。また、特開2004-205685号公報記載のナフトールジシクロペンタジエン共重合体、特開2005-128509号公報記載のフルオレンビスフェノールノボラック樹脂、特開2005-250434号公報記載のアセナフチレン共重合体、特開2006-227391号公報記載のフェノール基を有するフラレン、特開2006-293298号公報記載のビスフェノール化合物及びこのノボラック樹脂、特開2006-285095号公報記載のアダマンタンフェノール化合物のノボラック樹脂、特開2010-122656号公報記載のビスナフトール化合物及びこのノボラック樹脂、特開2008-158002号公報記載のフラレン樹脂化合物等をブレンドすることもできる。ブレンド用化合物又はブレンド用ポリマーの配合量は、本発明の有機膜形成用樹脂100質量部に対して0~1,000質量部が好ましく、より好ましくは0~500質量部である。

10

【0111】

本発明の有機膜形成用組成物には、スピロアルコール化合物の芳香環化反応を更に促進させるために酸発生剤を添加することが好ましい。酸発生剤は熱分解によって酸を発生させるものや、照射によって酸を発生させるものがあるが、いずれのものも添加することができる。具体的には、特開2007-199653号公報中の(0061)~(0085)段落に記載されている材料を添加することができる。

20

【0112】

本発明の有機膜形成用組成物において使用可能な有機溶剤としては、本発明の有機膜形成用樹脂、酸発生剤、架橋剤、その他後述の添加剤等が溶解するものであれば特に限定されない。例えば、特開2007-199653号公報中の(0091)~(0092)段落に記載されている溶剤等の、沸点が180未満の溶剤を使用することができる。中でも、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メチルエーテル、2-ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、及びこれらのうち2種以上の混合物が好ましく用いられる。

30

【0113】

また、本発明の有機膜形成用組成物には有機溶剤として、前述の沸点が180未満の溶剤に、沸点が180以上の高沸点溶剤を添加する事も可能である(沸点が180未満の溶剤と沸点が180以上の溶剤の混合物)。高沸点有機溶剤としては、有機膜形成用樹脂を溶解できるものであれば、炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、塩素系溶剤等の限定は特にはないが、例えば、1-オクタノール、2-エチルヘキサノール、1-ノナノール、1-デカノール、1-ウンデカール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,4-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,5-ヘキサジオール、2,4-ヘプタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン、酢酸n-ノニル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、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イソプロピルエーテル、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モノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、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ブチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコール-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリ

40

50

コールジアセテート、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、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モノ - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、トリプロピ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、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、トリアセチン、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールメチル - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、1, 4 - ブタンジオールジアセテート、1, 3 - ブチレングリコールジアセテート、1, 6 - ヘキサジオールジアセテート、 ϵ - ブチロラクトン等が挙げられ、これらを単独又は混合し用いても良い。

10

【0114】

高沸点溶剤の沸点は、有機膜形成用組成物を熱処理する温度に合わせて適宜選択すればよい。添加する高沸点溶剤の沸点は180 ~ 300 であることが好ましく、200 ~ 300 であることがより好ましい。沸点が180 以上であれば、沸点が低すぎることでよってベーク（熱処理）した際の揮発が速すぎる恐れがないため、十分な熱流動性を得ることができる。また、沸点が300 以下であれば、沸点が高すぎてベーク後も揮発することなく膜中に残存してしまうことがないため、エッチング耐性等の膜物性に悪影響

20

【0115】

また、高沸点溶剤を使用する場合、高沸点溶剤の配合量は、沸点180 未満の溶剤100 質量部に対して1 ~ 30 質量部とすることが好ましい。このような配合量であれば、配合量が少なすぎてベーク時に十分な熱流動性が付与することができなくなったり、配合量が多すぎて膜中に残存しエッチング耐性等の膜物性の劣化につながったりする恐れがない。

【0116】

このように、有機膜形成用樹脂に高沸点溶剤の添加による熱流動性が付与されることで、より高度な埋め込み / 平坦化特性を併せ持つ有機膜形成用組成物となる。

30

【0117】

パターン形成方法時のスピンコーティングにおける塗布性を向上させるために、本発明の有機膜形成用組成物に界面活性剤を添加することもできる。界面活性剤は、特に制限されないが、例えば、特開2008 - 111103号公報中の(0165) ~ (0166) 段落に記載のものをを用いることができ、具体的にはDIC製のR - 40, R - 41, R - 43等、3M製のFC - 4430、FC - 4432等、OMNOVA製のPF - 636、PF - 6320、PF - 656、PF - 6520、PF - 652 - NF等が入手性の容易さから好ましく用いることができる。

【0118】

また、本発明の有機膜形成用組成物には、上記の他に、埋め込み / 平坦化特性を更に向上させるための添加剤を加えてもよい。

40

【0119】

添加剤としては、埋め込み / 平坦化特性を付与するものであれば特に限定されないが、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール構造を有する液状添加剤が挙げられる。また、30 から250 までの間の重量減少率が40 質量%以上、かつ、重量平均分子量300 ~ 200, 000 である熱分解性重合体が好ましく用いられる。この熱分解性重合体は、下記一般式(DP1)、(DP1a) で示されるアセタール構造を有する繰り返し単位を含有するもの等が挙げられる。

【0120】

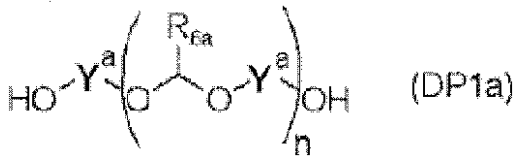
【化42】



(上記式中、 R_6 は、水素原子、又は置換されていてもよい炭素数1~30の飽和もしくは不飽和の一価の有機基である。 Y は、炭素数2~30の飽和又は不飽和の二価の有機基である。)

【0121】

【化43】



(上記式中、 R_{6a} は、炭素数1~4のアルキル基である。 Y^a は、炭素数4~10の飽和又は不飽和の二価の炭化水素基であり、エーテル結合を有していてもよい。 n は平均繰り返し単位数を表し、3~500である。)

【0122】

なお、本発明の有機膜形成用組成物は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせることができる。有機膜形成用組成物はレジスト下層膜材料又は半導体装置製造用平坦化材料の用途に用いることができる。

【0123】

また、本発明の有機膜形成用組成物は、2層レジストプロセス、ケイ素含有中間層膜を用いた3層レジストプロセス、ケイ素含有無機ハードマスク中間膜及び有機反射防止膜を用いた4層レジストプロセス等といった多層レジストプロセス用レジスト下層膜材料として、極めて有用である。

【0124】

<パターン形成方法>

[ケイ素含有レジスト下層膜を用いた3層レジストプロセス]

本発明では、被加工体上に上述の本発明の有機膜形成用組成物を用いて有機膜を形成し、該有機膜の上にケイ素原子を含有するレジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜の上にフォトリソ組成物からなるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成し、該レジスト上層膜に回路パターンを形成し、該回路パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして前記有機膜にエッチングでパターンを転写し、更に、該パターンが転写された有機膜をマスクにして前記被加工体にエッチングでパターンを転写するパターン形成方法を提供する。

【0125】

被加工体としては、半導体装置基板、又は該半導体装置基板上に金属膜、金属炭化膜、金属酸化膜、金属窒化膜、金属酸化炭化膜、及び金属酸化窒化膜のいずれかが成膜されたものを用いることが好ましく、より具体的には、特に限定されないが、 Si 、 -Si 、 p-Si 、 SiO_2 、 SiN 、 SiON 、 W 、 TiN 、 Al 等の基板や、該基板上に被加工層として、上記の金属膜等が成膜されたもの等が用いられる。

【0126】

被加工層としては、 Si 、 SiO_2 、 SiON 、 SiN 、 p-Si 、 -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が用いられ、通常50~10,000nm、特に100~5,000nmの厚さに形成し得る。なお、被加工層を成膜する場合、基板と被加工層とは、異なる材質のものが用いられる。

【0127】

10

20

30

40

50

なお、被加工体を構成する金属は、ケイ素、チタン、タングステン、ハフニウム、ジルコニウム、クロム、ゲルマニウム、銅、銀、金、アルミニウム、インジウム、ガリウム、ヒ素、パラジウム、鉄、タンタル、イリジウム、モリブデン、又はこれらの合金であることが好ましい。

【0128】

また、被加工体として、高さ30nm以上の構造体又は段差を有する被加工基板を用いることが好ましい。

【0129】

被加工体上に本発明の有機膜形成用組成物を用いて有機膜を形成する方法としては特に制限されず、常法を用いることができる。

10

【0130】

例えば、本発明の有機膜形成用組成物を、フォトレジストと同様にスピコート法等で被加工基板の上にコーティングする。スピコート法等を用いることで、良好な埋め込み特性を得ることができる。スピコート後、溶媒を蒸発させ、レジスト上層膜やレジスト中間層膜とのミキシング防止のため、架橋反応を促進させるためにベークを行う。ベークは100以上600以下、10~600秒の範囲で行うことが好ましく、200以上500以下、10~300秒の範囲で行うことがより好ましい。ベーク温度は、更に好ましくは150以上500以下であり、特に好ましくは180以上400以下である。デバイスダメージやウェハーの変形への影響を考えると、リソグラフィーのウェハープロセスでの加熱温度の上限は、好ましくは600、より好ましくは500である。

20

【0131】

また、別の例としては、被加工基板の上に本発明の有機膜形成用組成物を、スピコート法等でコーティングし、有機膜形成用組成物を、酸素濃度0.1%以上21%以下の雰囲気中で焼成して硬化させることにより有機膜を形成する方法も挙げられる。

【0132】

本発明の有機膜形成用組成物をこのような濃度範囲の酸素雰囲気中で焼成すると、十分に硬化した膜を得ることができるため、好ましい。ベーク中の雰囲気としては空気雰囲気でも構わないが、酸素を低減させるためにN₂、Ar、He等の不活性ガスを封入しておくことは、有機膜の酸化を防止するために好ましい。酸化を防止するためには酸素濃度をコントロールすることが好ましく、酸素濃度は好ましくは1000ppm以下、より好ましくは100ppm以下である。ベーク中の有機膜の酸化を防止すると、吸収が増大したりエッチング耐性が低下したりすることがないため好ましい。

30

【0133】

本発明の有機膜形成用組成物は、高さ30nm以上の構造体又は段差を有する被加工基板の上に有機膜を形成する際、好適に用いることができる。上述のように、本発明の有機膜形成用組成物は、埋め込み/平坦化特性に優れるため、被加工基板に高さ30nm以上の構造体又は段差(凹凸)があっても、平坦な硬化膜を形成することができる。

【0134】

なお、形成される有機膜の厚さは適宜選定されるが、30~20,000nmとすることが好ましく、特に50~15,000nmとすることが好ましい。

40

【0135】

次に、有機膜の上にケイ素原子を含有するレジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜(ケイ素含有レジスト下層膜)を形成する。ケイ素原子を含有するレジスト下層膜材料としては、ポリシロキサンベースの下層膜材料が好ましい。ケイ素含有レジスト下層膜に反射防止効果を持たせることによって、反射を抑えることができる。特に193nm露光用としては、有機膜形成用組成物として芳香族基を多く含み基板とのエッチング選択性の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が、ケイ素含有レジスト下層膜として適切なk値になるような吸収を持たせることで反射を抑えることが可能になり、基板反射を0.5%以下にすることができる。反射防止効果があるケイ素含有レジスト下層膜と

50

しては、248 nm、157 nm露光用としてはアントラセン、193 nm露光用としてはフェニル基又はケイ素-ケイ素結合を有する吸光基をペンダント構造で有し、酸あるいは熱で架橋するポリシロキサンが好ましく用いられる。

【0136】

次に、レジスト下層膜の上にフォトレジスト組成物からなるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成する。レジスト上層膜材料としては、ポジ型でもネガ型でもどちらでもよく、通常用いられているフォトレジスト組成物と同じものを用いることができる。レジスト上層膜材料をスピンコート後、60~180 で10~300秒間の範囲でブリーチを行うのが好ましい。その後常法に従い、露光を行い、更に、ポストエクスポージャーバーク(PEB)、現像を行い、レジスト上層膜パターンを得る。なお、レジスト上層膜の厚さは特に制限されないが、30~500 nmが好ましく、特に50~400 nmが好ましい。

10

【0137】

次に、レジスト上層膜に回路パターン(レジスト上層膜パターン)を形成する。回路パターンの形成においては、波長が10 nm以上300 nm以下の光を用いたリソグラフィ、電子線による直接描画、ナノインプリンティング、又はこれらの組み合わせによって回路パターンを形成することが好ましい。

【0138】

なお、露光光としては、波長300 nm以下の高エネルギー線、具体的には遠紫外線、KrFエキシマレーザー光(248 nm)、ArFエキシマレーザー光(193 nm)、F₂レーザー光(157 nm)、Kr₂レーザー光(146 nm)、Ar₂レーザー光(126 nm)、3~20 nmの軟X線(EUV)、電子ビーム(EB)、イオンビーム、X線等を挙げることができる。

20

【0139】

また、回路パターンの形成において、アルカリ現像又は有機溶剤によって回路パターンを現像することが好ましい。

【0140】

次に、回路パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにしてレジスト下層膜にエッチングでパターンを転写する。レジスト上層膜パターンをマスクにして行うレジスト下層膜のエッチングは、フルオロカーボン系のガスを用いて行うことが好ましい。これにより、ケイ素含有レジスト下層膜パターンを形成する。

30

【0141】

次に、パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして有機膜にエッチングでパターンを転写する。ケイ素含有レジスト下層膜は、酸素ガス又は水素ガスによるエッチング耐性を示すため、ケイ素含有レジスト下層膜パターンをマスクにして行う有機膜のエッチングは、酸素ガス又は水素ガスを主体とするエッチングガスを用いて行うことが好ましい。これにより、有機膜パターンを形成する。

【0142】

次に、パターンが転写された有機膜をマスクにして被加工体にエッチングでパターンを転写する。次の被加工体(被加工層)のエッチングは、常法によって行うことができ、例えば被加工体がSiO₂、SiN、シリカ系低誘電率絶縁膜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であれば塩素系、臭素系ガスを主体としたエッチングを行う。基板加工をフロン系ガスによるエッチングで行った場合、ケイ素含有レジスト下層膜パターンは基板加工と同時に剥離される。一方、基板加工を塩素系、臭素系ガスによるエッチングで行った場合は、ケイ素含有レジスト下層膜パターンを剥離するために、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を別途行う必要がある。

40

【0143】

本発明の有機膜形成用組成物を用いて得られる有機膜は、上記のような被加工体のエッチング時のエッチング耐性に優れたものとすることができる。

【0144】

50

[ケイ素含有レジスト下層膜と有機反射防止膜を用いた4層レジストプロセス]

また、本発明では、被加工体上に上述の本発明の有機膜形成用組成物を用いて有機膜を形成し、該有機膜の上にケイ素原子を含有するレジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜の上に有機反射防止膜を形成し、該有機反射防止膜上にフォトリソ組成物からなるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成し、該レジスト上層膜に回路パターンを形成し、該回路パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記有機反射防止膜と前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして前記有機膜にエッチングでパターンを転写し、更に、該パターンが転写された有機膜をマスクにして前記被加工体にエッチングでパターンを転写するパターン形成方法を提供する。

10

【0145】

なお、この方法は、レジスト下層膜とレジスト上層膜の間に有機反射防止膜（BARC）を形成する以外は、上記のケイ素含有レジスト下層膜を用いた3層レジストプロセスと同様にして行うことができる。

【0146】

有機反射防止膜は、公知の有機反射防止膜材料を用いてスピンコートで形成することができる。

【0147】

[無機ハードマスクを用いた3層レジストプロセス]

また、本発明では、上述の本発明の有機膜形成用組成物を用いた3層レジストプロセスによるパターン形成方法として、被加工体上に上述の本発明の有機膜形成用組成物を用いて有機膜を形成し、該有機膜の上にケイ素酸化膜、ケイ素窒化膜、及びケイ素酸化窒化膜から選ばれる無機ハードマスクを形成し、該無機ハードマスクの上にフォトリソ組成物からなるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成し、該レジスト上層膜に回路パターンを形成し、該回路パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記無機ハードマスクにエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された無機ハードマスクをマスクにして前記有機膜にエッチングでパターンを転写し、更に、該パターンが転写された有機膜をマスクにして前記被加工体にエッチングでパターンを転写するパターン形成方法を提供する。

20

【0148】

なお、この方法は、有機膜の上にレジスト下層膜の代わりに無機ハードマスクを形成する以外は、上記のケイ素含有レジスト下層膜を用いた3層レジストプロセスと同様にして行うことができる。

30

【0149】

ケイ素酸化膜、ケイ素窒化膜、及びケイ素酸化窒化膜（SiON膜）から選ばれる無機ハードマスクは、CVD法やALD法等で形成することができる。ケイ素窒化膜の形成方法としては、例えば特開2002-334869号公報、国際公開第2004/066377号公報等に記載されている。無機ハードマスクの膜厚は好ましくは5~200nm、より好ましくは10~100nmである。無機ハードマスクとしては、反射防止膜としての効果が高いSiON膜が最も好ましく用いられる。SiON膜を形成するときの基板温度は300~500となるために、下層膜としては300~500の温度に耐える必要がある。本発明の有機膜形成用組成物を用いて形成される有機膜は高い耐熱性を有しており、300~500の高温に耐えることができるため、CVD法又はALD法で形成された無機ハードマスクと、回転塗布法で形成された有機膜の組み合わせが可能である。

40

【0150】

[無機ハードマスクと有機反射防止膜を用いた4層レジストプロセス]

また、本発明では、上述の本発明の有機膜形成用組成物を用いた4層レジストプロセスによるパターン形成方法として、被加工体上に上述の本発明の有機膜形成用組成物を用いて有機膜を形成し、該有機膜の上にケイ素酸化膜、ケイ素窒化膜、及びケイ素酸化窒化膜

50

から選ばれる無機ハードマスクを形成し、該無機ハードマスクの上に有機反射防止膜を形成し、該有機反射防止膜上にフォトリソ組成物からなるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成し、該レジスト上層膜に回路パターンを形成し、該回路パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記有機反射防止膜と前記無機ハードマスクにエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された無機ハードマスクをマスクにして前記有機膜にエッチングでパターンを転写し、更に、該パターンが転写された有機膜をマスクにして前記被加工体にエッチングでパターンを転写するパターン形成方法を提供する。

【0151】

なお、この方法は、無機ハードマスクとレジスト上層膜の間に有機反射防止膜（BARC）を形成する以外は、上記の無機ハードマスクを用いた3層レジストプロセスと同様にして行うことができる。

【0152】

特に、無機ハードマスクとしてSiON膜を用いた場合、SiON膜とBARCの2層の反射防止膜によって1.0を超える高NAの液浸露光においても反射を抑えることが可能となる。BARCを形成するもう一つのメリットとしては、SiON膜直上でのレジスト上層膜パターンの裾引きを低減させる効果があることである。

【0153】

ここで、本発明の3層レジストプロセスによるパターン形成方法の一例を図1(A)～(F)に示す。3層レジストプロセスの場合、図1(A)に示されるように、基板1の上に形成された被加工層2上に本発明の有機膜形成用組成物を用いて有機膜3を形成した後、ケイ素含有レジスト下層膜4を形成し、その上にレジスト上層膜5を形成する。次いで、図1(B)に示されるように、レジスト上層膜5の露光部分6を露光し、PEB（ポストエクスポージャーバーク）を行う。次いで、図1(C)に示されるように、現像を行ってレジスト上層膜パターン5aを形成する。次いで、図1(D)に示されるように、レジスト上層膜パターン5aをマスクとして、フロン系ガスを用いてケイ素含有レジスト下層膜4をドライエッチング加工し、ケイ素含有レジスト下層膜パターン4aを形成する。次いで、図1(E)に示されるように、レジスト上層膜パターン5aを除去後、ケイ素含有レジスト下層膜パターン4aをマスクとして、有機膜3を酸素プラズマエッチングし、有機膜パターン3aを形成する。更に、図1(F)に示されるように、ケイ素含有レジスト下層膜パターン4aを除去後、有機膜パターン3aをマスクとして、被加工層2をエッチング加工し、パターン2aを形成する。

【0154】

無機ハードマスクを形成する場合は、ケイ素含有レジスト下層膜4を無機ハードマスクに変更すればよく、BARCを形成する場合は、ケイ素含有レジスト下層膜4とレジスト上層膜5との間にBARCを形成すればよい。BARCのエッチングは、ケイ素含有レジスト下層膜4のエッチングに先立って連続して行ってもよいし、BARCだけのエッチングを行ってからエッチング装置を変える等してケイ素含有レジスト下層膜4のエッチングを行ってもよい。

【0155】

以上のように、本発明のパターン形成方法であれば、多層レジストプロセスによって、被加工体に微細なパターンを高精度で形成することができる。

【実施例】

【0156】

以下、実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの記載によって限定されるものではない。

【0157】

以下の合成例には、出発物質として、下記に示すケトン化合物（K-1）～（K-3）を用いた。

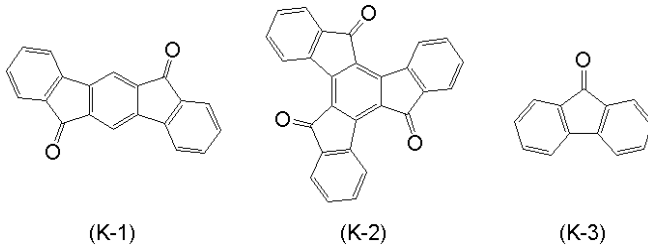
10

20

30

40

【化44】



【0158】

以下の、合成例のポリマー分子量、分散度の測定法はゲルパーミエーション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（ M_w ）、数平均分子量（ M_n ）を求め、分散度（ M_w / M_n ）を求めた。

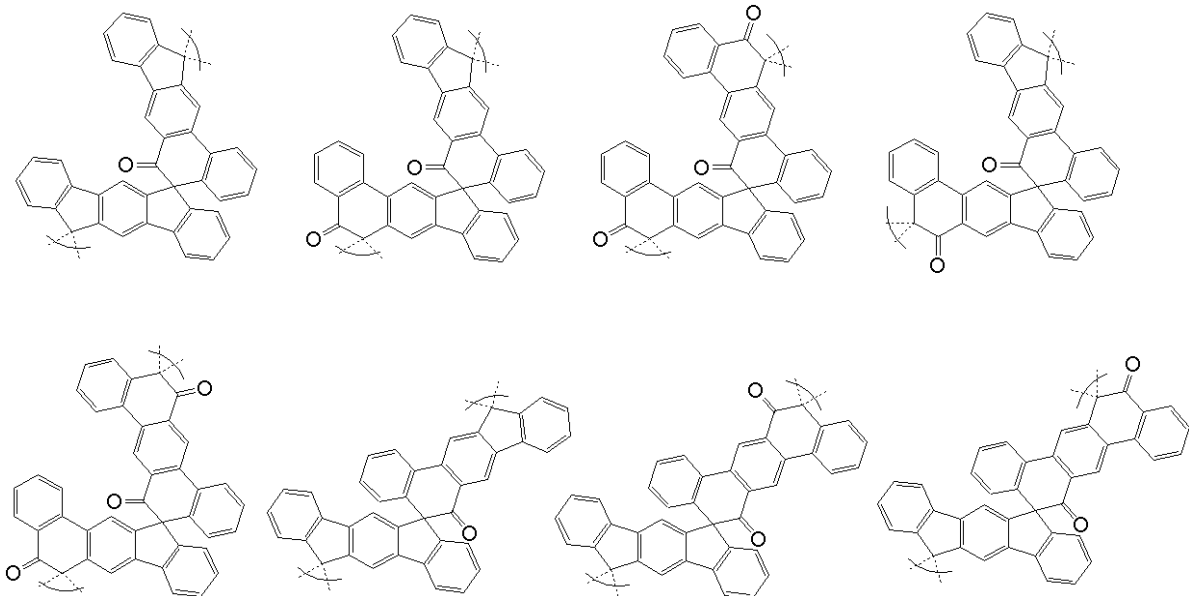
10

【0159】

なお、例えば、（K-1）を用いてスピロケトン（ポリケトン）化合物を製造した場合、繰り返し単位となる可能性がある構造は下記の通り複数考えられる。そのため本発明では便宜的に下記の構造のうち、上段の左端に記載の構造をポリケトン化合物の繰り返し単位の代表構造として表記した。（K-2）、（K-3）を用いた場合も複数の繰り返し単位構造が存在する可能性があるため、同様にそのうちのひとつを代表構造として表記した。更に、ポリケトン化合物から誘導されるスピロアルコール化合物についても同様の表記方法を行った。

20

【化45】



30

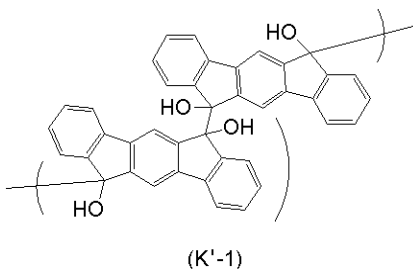
【0160】

[合成例1：（A-1）の合成]

（合成例1-1：ポリオール化合物（K'-1）の合成）

40

【化46】



窒素雰囲気下、ケトン化合物（K-1）28.2gをテトラヒドロフラン200gで均一分散液とした後、マグネシウム（削り状）5.3gを加え、液温50℃で12時間攪拌

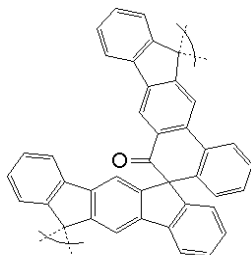
50

した。室温まで冷却後、メチルイソブチルケトン 300 g を加え、不溶分をろ別後、2% 塩酸水溶液 100 g で 2 回洗浄後、更に純水 100 g で 5 回洗浄した。有機層を減圧乾固し、ポリオール化合物 (K' - 1) を 23.2 g 得た。GPC により重量平均分子量 (Mw)、分散度 (Mw / Mn) を求めたところ、Mw = 3800、Mw / Mn = 3.4504 であった。

【0161】

(合成例 1 - 2 : ポリケトン化合物 (K'' - 1) の合成)

【化 47】



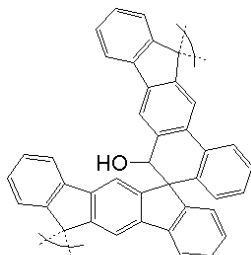
(K''-1)

窒素雰囲気下、ポリオール化合物 (K' - 1) 20 g をトルエン 100 g で均一分散液とした後、メタンスルホン酸 1.0 g を加え、液温 80 で 5 時間攪拌した。室温まで冷却後、トルエン 200 g を加え、不溶分をろ別した。純水 50 g で 5 回洗浄し水層が中性になったことを確認後、有機層を減圧乾固し、ポリケトン化合物 (K'' - 1) を 18.5 g 得た。GPC により重量平均分子量 (Mw)、分散度 (Mw / Mn) を求めたところ、Mw = 3700、Mw / Mn = 3.65 であった。

【0162】

(合成例 1 - 3 : スピロアルコール化合物 (A - 1) の製造)

【化 48】



(A-1)

窒素雰囲気下、ポリケトン化合物 (K'' - 1) 15 g をトルエン 80 g とメタノール 20 g で均一溶液とした後、水素化ホウ素ナトリウム 2.0 g を加え、液温 40 で 3 時間攪拌した。アセトン 10 g を加え反応を停止させ、室温まで冷却した。メチルイソブチルケトン 200 g を加え、3% 硝酸水溶液 50 g で洗浄を行った後、純水 50 g で 5 回洗浄した。有機層を減圧乾固後、テトラヒドロフラン 50 g に溶解後、ジイソプロピルエーテル 200 g でポリマーを晶出させた。晶出したポリマーを桐山ロートでろ別、ジイソプロピルエーテル 100 g で 2 回洗浄を行い、60 で真空乾燥することでスピロアルコール化合物 (A - 1) を 13.1 g 得た。GPC により重量平均分子量 (Mw)、分散度 (Mw / Mn) を求めたところ、Mw = 4100、Mw / Mn = 3.20 であった。

【0163】

[合成例 2 : (A - 2) の合成]

(合成例 2 - 1 : ポリケトン化合物 (K'' - 2) の合成)

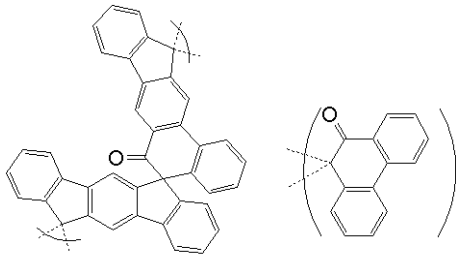
10

20

30

40

【化 4 9】



(K''-2)

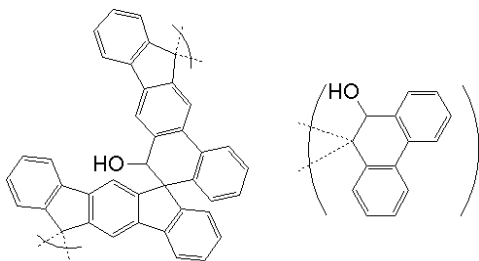
窒素雰囲気下、ケトン化合物 (K - 1) 14.1 g、ケトン化合物 (K - 3) 1.8 g を亜リン酸トリエチル 200 g 加え均一分散液とした後、還流温度まで昇温し 24 時間反応を行った。室温まで冷却した反応液をメタノール 600 g に加えてポリマーを析出させた。析出させたポリマーを桐山オートで別、メタノール 200 g で 2 回洗浄を行い、60 で真空乾燥することでポリケトン化合物 (K'' - 2) を 12.3 g 得た。GPC により重量平均分子量 (Mw)、分散度 (Mw / Mn) を求めたところ、Mw = 2300、Mw / Mn = 2.74 であった。

10

【0164】

(合成例 2 - 2 : スピロアルコール化合物 (A - 2) の製造)

【化 5 0】



(A-2)

窒素雰囲気下、ポリケトン化合物 (K'' - 2) 12 g をトルエン 80 g とメタノール 20 g で均一溶液とした後、水素化ホウ素ナトリウム 2.0 g を加え、液温 40 で 3 時間攪拌した。アセトン 10 g を加え反応を停止させ、室温まで冷却した。メチルイソブチルケトン 200 g を加え、3% 硝酸水溶液 50 g で洗浄を行った後、純水 50 g で 5 回洗浄した。有機層を減圧乾固後、テトラヒドロフラン 50 g に溶解後、ジイソプロピルエーテル 200 g でポリマーを晶出させた。晶出したポリマーを桐山オートで別、ジイソプロピルエーテル 100 g で 2 回洗浄を行い、60 で真空乾燥することでスピロアルコール化合物 (A - 2) を 10.4 g 得た。GPC により重量平均分子量 (Mw)、分散度 (Mw / Mn) を求めたところ、Mw = 2600、Mw / Mn = 2.80 であった。

20

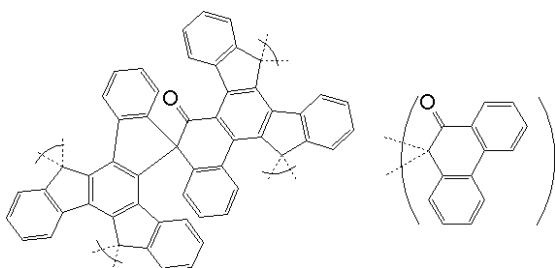
30

【0165】

[合成例 3 : (A - 3) の合成]

(合成例 3 - 1 : ポリケトン化合物 (K'' - 3) の合成)

【化 5 1】



(K''-3)

窒素雰囲気下、ケトン化合物 (K - 2) 19.2 g、ケトン化合物 (K - 3) 3.6 g

40

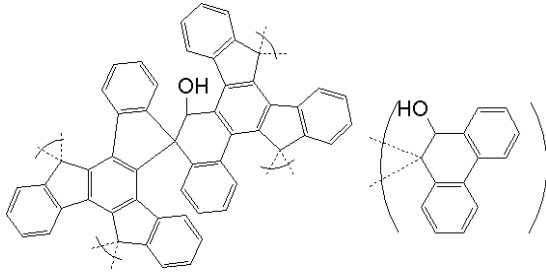
50

、亜リン酸トリエチル 3.25 g を加え均一分散液とした後、還流温度まで昇温し 24 時間反応を行った。室温まで冷却した反応液をメタノール 1200 g に加えてポリマーを析出させた。析出させたポリマーを桐山口で別、メタノール 200 g で 2 回洗浄を行い、60 で真空乾燥することでポリケトン化合物 (K^{''}-3) を 17.7 g 得た。GPC により重量平均分子量 (M_w)、分散度 (M_w/M_n) を求めたところ、M_w = 4800、M_w/M_n = 3.47 であった。

【0166】

(合成例 3 - 2 : スピロアルコール化合物 (A - 3) の製造)

【化 5 2】



(A-3)

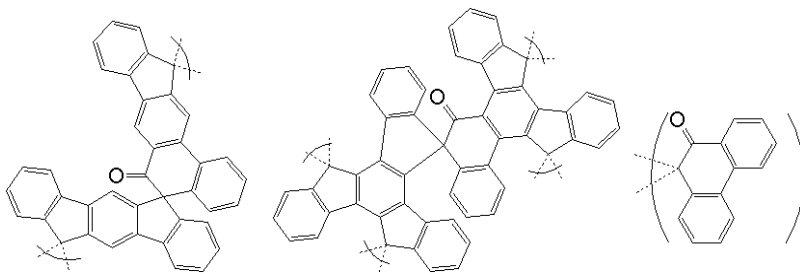
窒素雰囲気下、ポリケトン化合物 (K^{''}-3) 15 g をトルエン 80 g とメタノール 20 g で均一溶液とした後、水素化ホウ素ナトリウム 2.0 g を加え、液温 40 で 3 時間 20 攪拌した。アセトン 10 g を加え反応を停止させ、室温まで冷却した。メチルイソブチルケトン 200 g を加え、3% 硝酸水溶液 50 g で洗浄を行った後、純水 50 g で 5 回洗浄した。有機層を減圧乾固後、テトラヒドロフラン 50 g に溶解後、ジイソプロピルエーテル 200 g でポリマーを晶出させた。晶出したポリマーを桐山口で別、ジイソプロピルエーテル 100 g で 2 回洗浄を行い、60 で真空乾燥することでスピロアルコール化合物 (A - 3) を 12.6 g 得た。GPC により重量平均分子量 (M_w)、分散度 (M_w/M_n) を求めたところ、M_w = 5200、M_w/M_n = 3.10 であった。

【0167】

[合成例 4 : (A - 4) の合成]

(合成例 4 - 1 : ポリケトン化合物 (K^{''}-4) の合成)

【化 5 3】



(K^{''}-4)

窒素雰囲気下、ケトン化合物 (K - 1) 16.9 g、ケトン化合物 (K - 2) 7.7 g、ケトン化合物 (K - 3) 3.6 g、亜リン酸トリエチル 3.32 g を加え均一分散液とした後、還流温度まで昇温し 24 時間反応を行った。室温まで冷却した反応液をメタノール 1200 g に加えてポリマーを析出させた。析出させたポリマーを桐山口で別、メタノール 300 g で 2 回洗浄を行い、60 で真空乾燥することでポリケトン化合物 (K^{''}-4) を 23.1 g 得た。GPC により重量平均分子量 (M_w)、分散度 (M_w/M_n) を求めたところ、M_w = 3800、M_w/M_n = 2.98 であった。

【0168】

(合成例 4 - 2 : スピロアルコール化合物 (A - 4) の製造)

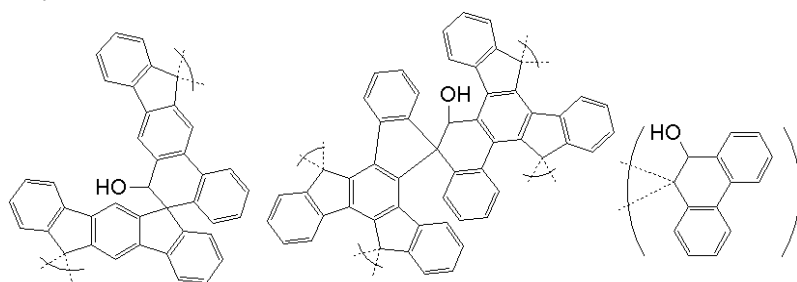
10

20

30

40

【化 5 4】



(A-4)

窒素雰囲気下、ポリケトン化合物 (K' - 4) 20 g をトルエン 100 g とメタノール 20 g で均一溶液とした後、水素化ホウ素ナトリウム 3.0 g を加え、液温 40 で 3 時間攪拌した。アセトン 10 g を加え反応を停止させ、室温まで冷却した。メチルイソブチルケトン 300 g を加え、3%硝酸水溶液 50 g で洗浄を行った後、純水 50 g で 5 回洗浄した。有機層を減圧乾固後、テトラヒドロフラン 60 g に溶解後、ジイソプロピルエーテル 250 g でポリマーを晶出させた。晶出したポリマーを桐山ロートで別、ジイソプロピルエーテル 100 g で 2 回洗浄を行い、60 で真空乾燥することでスピロアルコール化合物 (A - 4) を 17.4 g 得た。GPC により重量平均分子量 (Mw)、分散度 (Mw / Mn) を求めたところ、Mw = 4100、Mw / Mn = 2.72 であった。

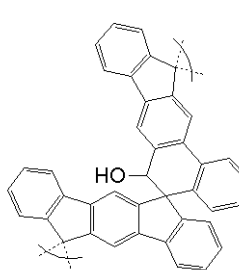
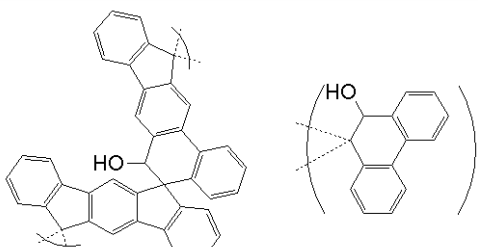
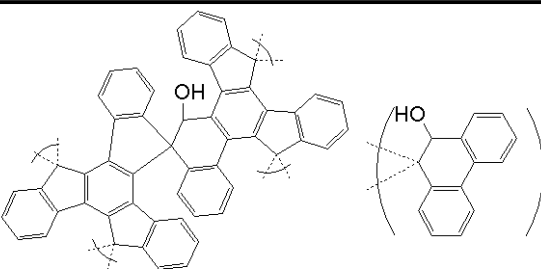
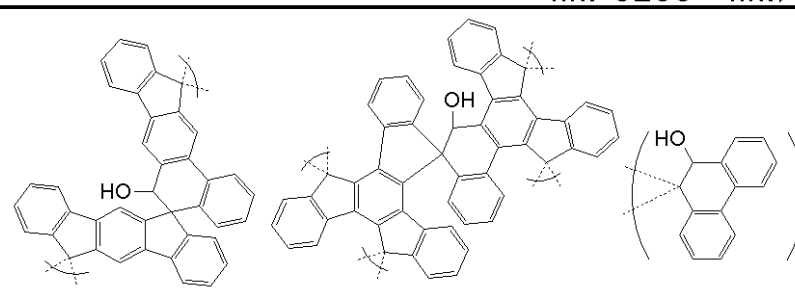
【 0 1 6 9 】

実施例は、樹脂 (I) として、表 1 に示す化合物 (A - 1) ~ (A - 4) 及び下記に示す比較例用化合物 (R - 1)、(R - 2) を用いて行った。

10

20

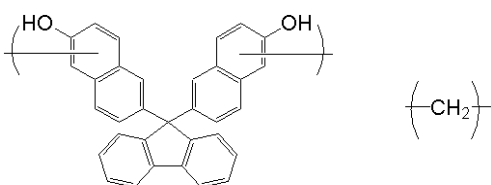
【表 1】

| 合成例 | 化合物 | 生成物 | |
|-----|-------|---|----|
| 1 | (A-1) |  <p>(A-1)</p> <p>Mw=4100 Mw/Mn=3.20</p> | 10 |
| 2 | (A-2) |  <p>(A-2)</p> <p>Mw=2600 Mw/Mn=2.80</p> | 20 |
| 3 | (A-3) |  <p>(A-3)</p> <p>Mw=5200 Mw/Mn=3.10</p> | 30 |
| 4 | (A-4) |  <p>(A-4)</p> <p>Mw=4100 Mw/Mn=2.72</p> | 40 |

【0170】

[比較例用化合物]

【化55】

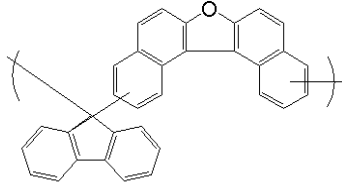


(R-1)

比較例用化合物 (R - 1) : $M_w = 3700$ 、 $M_w / M_n = 2.82$

【 0 1 7 1 】

【 化 5 6 】



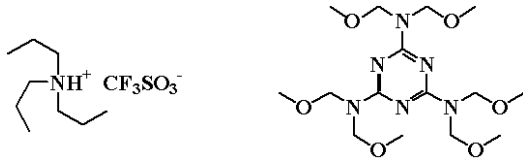
(R-2)

比較例用化合物 (R - 2) : $M_w = 3050$ 、 $M_w / M_n = 1.69$

【 0 1 7 2 】

化合物 (A - 1) ~ (A - 4)、(R - 1) ~ (R - 2)、架橋剤 CR - 1、酸発生剤 AG - 1、溶剤を、FC - 4430 (住友スリーエム (株) 製) 0.1 質量% を含む溶媒中に表 2 に示す割合で溶解させ、0.1 μm のフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによってレジスト下層膜組成物 (UDL - 1 ~ 6、CUDL - 1 ~ 3) をそれぞれ調製した。AG - 1、CR - 1 の構造は、下記の通りである。

【 化 5 7 】



AG-1

CR-1

【 0 1 7 3 】

【 表 2 】

| 組成物 | 化合物 (質量部) | 化合物 (質量部) | 架橋剤 (質量部) | 酸発生剤 (質量部) | 溶剤 (質量部) |
|--------|--------------|--------------|--------------|---------------|-------------|
| UDL-1 | A-1(10) | | | | PGMEA(90) |
| UDL-2 | A-1(10) | | | AG-1(0.5) | PGMEA(90) |
| UDL-3 | A-2(10) | | | AG-1(0.5) | PGMEA(90) |
| UDL-4 | A-3(10) | | | AG-1(0.5) | PGMEA(90) |
| UDL-5 | A-4(10) | | | AG-1(0.5) | PGMEA(90) |
| UDL-6 | A-1(5) | A-2(5) | | AG-1(0.5) | PGMEA(90) |
| CUDL-1 | R-1(10) | | | | PGMEA(90) |
| CUDL-2 | R-1(10) | | CR-1(2) | AG-1(0.5) | PGMEA(90) |
| CUDL-3 | R-2(10) | | | | PGMEA(90) |

PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【 0 1 7 4 】

(実施例 1 - 1 ~ 1 - 8、比較例 1 - 1 ~ 1 - 3)

上記で調製したレジスト下層膜材料 (UDL - 1 ~ 6、CUDL - 1 ~ 3) をシリコン基板上に塗布し、表 3 に記載の条件でバークして、それぞれ膜厚 200 nm の塗布膜を形成した。これらの膜につき、東陽テクニカ社製ナノインデントアー S A 2 型装置でナノインデントーション試験を行い、上記塗布膜のハードネスを測定した。その結果も表 3 に示す。

【 0 1 7 5 】

10

20

30

40

【表 3】

| | 有機膜形成用組成物 | 焼成条件 | ハードネス(GPa) |
|--------|-----------|-----------|------------|
| 実施例1-1 | UDL-1 | 250°C×60秒 | 0.67 |
| 実施例1-2 | UDL-1 | 350°C×60秒 | 0.80 |
| 実施例1-3 | UDL-2 | 250°C×60秒 | 0.79 |
| 実施例1-4 | UDL-2 | 350°C×60秒 | 0.81 |
| 実施例1-5 | UDL-3 | 250°C×60秒 | 0.82 |
| 実施例1-6 | UDL-4 | 250°C×60秒 | 0.83 |
| 実施例1-7 | UDL-5 | 250°C×60秒 | 0.78 |
| 実施例1-8 | UDL-6 | 250°C×60秒 | 0.80 |
| 比較例1-1 | CUDL-1 | 350°C×60秒 | 0.62 |
| 比較例1-2 | CUDL-2 | 250°C×60秒 | 0.58 |
| 比較例1-3 | CUDL-3 | 350°C×60秒 | 0.49 |

【0176】

表3に示されるように、本発明の有機膜形成用組成物を使用したレジスト下層膜材料UDL-1～6は、CUDL-1～3に比べてハードネスの値が大きく、より緻密で強度の高い膜を形成していることが示唆された。また、スピロアルコール化合物(A-1)を用いた実施例1-1～1-4を比較すると、酸発生剤AG-1を添加することにより芳香環化が促進され、より低い焼成温度でも緻密な膜ができることがわかる。また、AG-1を入れなくとも高い温度で焼成することで緻密な膜を形成することができることが確認できた。本発明のいずれの実施例においても高硬度の膜を形成することが可能なことが確認できた。なお、本発明の有機膜形成用組成物を使用していない比較例1-1～1-3は、酸発生剤AG-1を添加していてもハードネスの値が低く、実施例に比べ強度が劣ることがわかる。

【0177】

[実施例2-1～2-8、比較例2-1～2-3]

(CF₄/CHF₃系ガスでのエッチング試験)

UDL-1～6、CUDL-1～3をシリコン基板上に塗布して、空気雰囲気下、表4に示す温度でそれぞれ60秒間ベークした。それぞれ膜厚200nmの下層膜を形成し、下記条件でCF₄/CHF₃系ガスでのエッチング試験を行った。またこのとき、東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500を用い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差を求めた。結果を表4に併せて示す。

【0178】

エッチング条件は下記に示す通りである。

| | |
|-----------------------|-----------|
| チャンパー圧力 | 40.0Pa |
| RFパワー | 1,000W |
| CHF ₃ ガス流量 | 10ml/min |
| CF ₄ ガス流量 | 100ml/min |
| Heガス流量 | 200ml/min |
| 時間 | 20sec |

【0179】

表4において、比較例2-1のCF₄/CHF₃系ガスでのエッチングによって減少した膜厚を100としたときの実施例、比較例のそれぞれの膜減少を比率として表した。その比率が小さいほど、エッチング耐性に優れることが判る。

【0180】

(O₂系ガスでのエッチング試験)

CF₄/CHF₃系ガスでのエッチング試験と同様に、UDL-1～6、CUDL-1

10

20

30

40

50

～ 3 をシリコン基板上に塗布して、空気雰囲気下、表 4 に示す温度でそれぞれ 60 秒間ベークした。それぞれ膜厚 200 nm の下層膜を形成し、下記条件で O₂ 系ガスでのエッチング試験を行った。またこのとき、東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置 TE-8500 を用い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差を求めた。結果を表 4 に併せて示す。

【 0 1 8 1 】

エッチング条件は下記に示す通りである。

| | |
|---------------------|-------------|
| チャンパー圧力 | 40.0 Pa |
| RF パワー | 100 W |
| O ₂ ガス流量 | 30 ml / min |
| N ₂ ガス流量 | 70 ml / min |
| 時間 | 60 sec |

10

【 0 1 8 2 】

同様に、表 4 において、比較例 2-1 の O₂ 系ガスでのエッチングによって減少した膜厚を 100 としたときの実施例、比較例のそれぞれの膜減少を比率として表した。その比率が小さいほど、エッチング耐性に優れることが判る。

【 表 4 】

| | 有機膜形成用組成物 | 焼成条件 | CF ₄ /CHF ₃ 系ガス | | O ₂ 系ガス | |
|---------|-----------|-----------|---------------------------------------|-------|--------------------|-------|
| | | | 膜の減少量 | 膜の減少率 | 膜の減少量 | 膜の減少率 |
| 実施例 2-1 | UDL-1 | 250°C×60秒 | 473 | 79% | 1741 | 80% |
| 実施例 2-2 | UDL-1 | 350°C×60秒 | 443 | 74% | 1673 | 77% |
| 実施例 2-3 | UDL-2 | 250°C×60秒 | 438 | 74% | 1684 | 77% |
| 実施例 2-4 | UDL-2 | 350°C×60秒 | 447 | 75% | 1692 | 78% |
| 実施例 2-5 | UDL-3 | 250°C×60秒 | 452 | 76% | 1665 | 76% |
| 実施例 2-6 | UDL-4 | 250°C×60秒 | 437 | 74% | 1678 | 77% |
| 実施例 2-7 | UDL-5 | 250°C×60秒 | 449 | 75% | 1682 | 77% |
| 実施例 2-8 | UDL-6 | 250°C×60秒 | 452 | 76% | 1690 | 78% |
| 比較例 2-1 | CUDL-1 | 250°C×60秒 | 595 | 100% | 2180 | 100% |
| 比較例 2-2 | CUDL-2 | 350°C×60秒 | 606 | 102% | 2230 | 102% |
| 比較例 2-3 | CUDL-3 | 350°C×60秒 | 535 | 90% | 1958 | 90% |

20

30

40

【 0 1 8 3 】

表 4 に示されるように、本発明の有機膜形成用組成物を使用した UDL-1～6 を用いた実施例 2-1～8 の結果では CF₄/CHF₃ 系ガス及び O₂ 系ガスのいずれのエッチング試験においても、CUDL-1～3 に比べてエッチング後の膜の減少量が小さく、エッチング耐性に優れた膜が形成されていることがわかる。

【 0 1 8 4 】

[実施例 3-1～3-8、比較例 3-1～3-3]

(パターンエッチング試験)

有機膜形成用組成物 (UDL-1～6、CUDL-1～3) を、膜厚 200 nm の Si

50

O₂膜が形成された直径300mm Siウェハ-基板上に塗布して、表7に示す焼成温度で膜厚200nmのレジスト下層膜を形成した。その上にケイ素含有レジスト中間層材料SOG-1を塗布して220℃で60秒間バークして膜厚35nmのレジスト中間層膜を形成し、レジスト上層膜材料(ArF用SLレジスト溶液)を塗布し、105℃で60秒間バークして膜厚100nmのレジスト上層膜を形成した。レジスト上層膜に液浸保護膜(TC-1)を塗布し90℃で60秒間バークし膜厚50nmの保護膜を形成した。上層レジストとしては、表5に示す組成の樹脂、酸発生剤、塩基化合物をFC-430(住友スリーエム(株)製)0.1質量%を含む溶媒中に溶解させ、0.1μmのフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによって調製した。

【0185】

10

【表5】

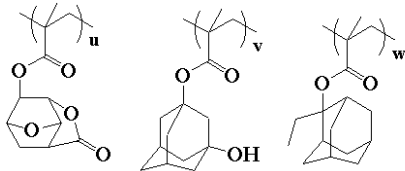
| | ポリマー (質量部) | 酸発生剤 (質量部) | 塩基 (質量部) | 溶媒 (質量部) |
|----------------|-----------------------------|---------------|-----------------|------------------|
| ArF用 SLレジスト | ArF単層 レジストポリマー1 (100) | PAG1 (6.6) | Amine1 (0.8) | PGMEA (2,500) |

【0186】

なお、使用したArF単層レジストポリマー1、PAG1、Amine1、及びPGMEAの構造は下記の通りである。

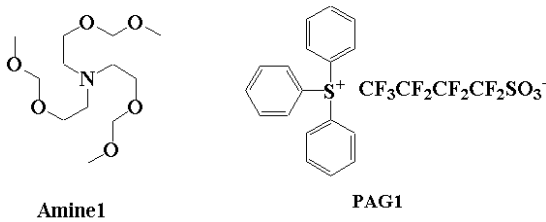
20

【化58】



(ArF単層レジストポリマー1)
(u=0.40,v=0.30,w=0.30 Mw7,800)

30



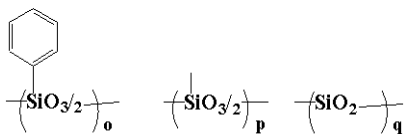
PGMEA 2-メキシプロピルアセテート

【0187】

ケイ素含有レジスト下層膜材料(SOG-1)としては、以下のポリマーのプロピレングリコールエチルエーテル2%溶液を調製した。

40

【化59】



(ArF珪素含有中間層ポリマー1)
(o=0.20, p=0.50, q=0.30 Mw=3,400)

【0188】

液浸保護膜(TC-1)としては、表6に示す組成の樹脂を溶媒中に溶解させ、0.1

50

μmのフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによって調製した。

【0189】

【表6】

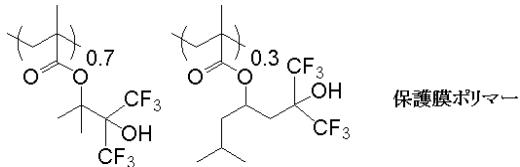
| | ポリマー (質量部) | 有機溶剤 (質量部) |
|------|------------------|--|
| TC-1 | 保護膜ポリマー (100) | ジイソアミルエーテル (2700) 2-メチル-1-ブタノール (270) |

【0190】

なお、使用した保護膜ポリマーの構造は下記の通りである。

10

【化60】



分子量 (Mw) = 8,800

分散度 (Mw / Mn) = 1.69

【0191】

次いで、ArF液浸露光装置((株)ニコン製;NSR-S610C,NA1.30、0.98/0.65、35度ダイポールs偏光照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク)で露光量を変えながら露光し、100で60秒間ベーク(PEB)し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で30秒間現像し、ピッチ100nmでレジスト線幅50nmから30nmまでのポジ型のラインアンドスペースパターンを得た。

20

【0192】

更に、東京エレクトロン製エッチング装置Teliusを用いてドライエッチングによるレジストパターンをマスクにしてケイ素含有中間層の加工、ケイ素含有中間層をマスクにして下層膜、下層膜をマスクにしてSiO₂膜の加工を行った。

【0193】

エッチング条件は下記に示すとおりである。

| | |
|----------------------|---------|
| ・レジストパターンのSOG膜への転写条件 | |
| チャンパー圧力 | 10.0 Pa |
| RFパワー | 1,500 W |
| CF ₄ ガス流量 | 15 sccm |
| O ₂ ガス流量 | 75 sccm |
| 時間 | 15 sec |

30

【0194】

| | |
|---------------------|---------|
| ・SOG膜の下層膜への転写条件 | |
| チャンパー圧力 | 2.0 Pa |
| RFパワー | 500 W |
| Arガス流量 | 75 sccm |
| O ₂ ガス流量 | 45 sccm |
| 時間 | 120 sec |

40

【0195】

| | |
|-------------------------------------|---------|
| ・SiO ₂ 膜への転写条件 | |
| チャンパー圧力 | 2.0 Pa |
| RFパワー | 2,200 W |
| C ₅ F ₁₂ ガス流量 | 20 sccm |
| C ₂ F ₆ ガス流量 | 10 sccm |

50

Ar ガス流量 300 s c c m
 O₂ 60 s c c m
 時間 90 s e c

【0196】

パターン断面を(株)日立製作所製電子顕微鏡(S-4700)にて観察し、形状を比較し、表7にまとめた。

【0197】

【表7】

| | 有機膜形成用組成物 | 焼成条件 | 現像後パターン形状 | 中間層転写エッチング後形状 | 下層膜転写エッチング後形状 | 基板転写エッチング後形状 | パターンよれ無し最小寸法(nm) |
|--------|-----------|-----------|-----------|---------------|---------------|--------------|------------------|
| 実施例3-1 | UDL-1 | 250°C×60秒 | 垂直形状 | 垂直形状 | 垂直形状 | 垂直形状 | 35 |
| 実施例3-2 | UDL-1 | 350°C×60秒 | 垂直形状 | 垂直形状 | 垂直形状 | 垂直形状 | 30 |
| 実施例3-3 | UDL-2 | 250°C×60秒 | 垂直形状 | 垂直形状 | 垂直形状 | 垂直形状 | 31 |
| 実施例3-4 | UDL-2 | 350°C×60秒 | 垂直形状 | 垂直形状 | 垂直形状 | 垂直形状 | 30 |
| 実施例3-5 | UDL-3 | 250°C×60秒 | 垂直形状 | 垂直形状 | 垂直形状 | 垂直形状 | 30 |
| 実施例3-6 | UDL-4 | 250°C×60秒 | 垂直形状 | 垂直形状 | 垂直形状 | 垂直形状 | 29 |
| 実施例3-7 | UDL-5 | 250°C×60秒 | 垂直形状 | 垂直形状 | 垂直形状 | 垂直形状 | 31 |
| 実施例3-8 | UDL-6 | 250°C×60秒 | 垂直形状 | 垂直形状 | 垂直形状 | 垂直形状 | 30 |
| 比較例3-1 | CUDL-1 | 250°C×60秒 | 垂直形状 | 垂直形状 | 垂直形状 | 垂直形状 | 40 |
| 比較例3-2 | CUDL-2 | 350°C×60秒 | 垂直形状 | 垂直形状 | 垂直形状 | 垂直形状 | 42 |
| 比較例3-3 | CUDL-3 | 350°C×60秒 | 垂直形状 | 垂直形状 | 垂直形状 | 垂直形状 | 50 |

10

20

【0198】

表7に示されるように、本発明の有機膜形成用組成物を液浸リソグラフィー用3層レジストの下層膜として使用した実施例3-1~8では、パターン形状評価において現像後のレジスト形状は良好であり、反射防止膜としての有用な効果を有することがわかる。

【0199】

更に、本発明の有機膜形成用組成物UDL-1~6を用いた実施例3-1~8では、現像後のレジスト形状、酸素エッチング後、基板加工エッチング後の下層膜の形状が良好であった。露光により作られたレジスト線幅に従って、基板転写後のパターン寸法も変化し、本発明の有機膜形成用組成物を使用していない比較例3-1~3においては、40nm程度の線幅でパターンよれが発生したが、本発明の有機膜形成用組成物UDL-1~6を用いた場合はパターン寸法35nm以下までよれがなく、高いよれ耐性を有することが判明した。

30

【0200】

本発明の下層膜のように、ハードネスが0.65GPaより高くなるような緻密な膜を形成できる下層膜を使用することにより、高いよれ耐性を得られることが示唆される。

【0201】

[実施例4-1~4-8]

(埋め込み特性の評価)

厚さ500nmで直径が160nmの密集ホールパターンが形成されているSiO₂段差基板に、レジスト下層膜材料UDL-1~6を、平坦な基板上で80nmの膜厚になるような条件で塗布し、塗布後、表8に示す焼成条件でレジスト下層膜を形成した。レジスト下層膜を形成した基板を切断し、ホールの底までレジスト下層膜が埋め込まれているかどうかを走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した結果を表8に示す。

40

【表 8】

| | 有機膜形成用組成物 | 焼成条件 | 埋め込み特性 |
|--------|-----------|----------|---------------|
| 実施例4-1 | UDL-1 | 250℃×60秒 | ホールの底まで埋め込み良好 |
| 実施例4-2 | UDL-1 | 350℃×60秒 | ホールの底まで埋め込み良好 |
| 実施例4-3 | UDL-2 | 250℃×60秒 | ホールの底まで埋め込み良好 |
| 実施例4-4 | UDL-2 | 350℃×60秒 | ホールの底まで埋め込み良好 |
| 実施例4-5 | UDL-3 | 250℃×60秒 | ホールの底まで埋め込み良好 |
| 実施例4-6 | UDL-4 | 250℃×60秒 | ホールの底まで埋め込み良好 |
| 実施例4-7 | UDL-5 | 250℃×60秒 | ホールの底まで埋め込み良好 |
| 実施例4-8 | UDL-6 | 250℃×60秒 | ホールの底まで埋め込み良好 |

10

【0202】

表 8 に示されるように、本発明の有機膜形成用組成物を用いてレジスト下層膜を形成した実施例 4 - 1 ~ 8 では、いずれもホールの底まで良好に埋め込みができており、本発明の有機膜形成用組成物は被加工基板に段差がある場合も十分な埋め込み特性が期待でき、多層プロセス用のレジスト下層膜材料として有用な特性を有していることがわかる。

【0203】

以上のように、本発明であれば、高度なエッチング耐性、エッチング時のよれ耐性、及び平坦化特性を併せ持つ有機膜を形成するための有機膜材料の成分として有用な樹脂、及びこの樹脂を含む有機膜形成用組成物を提供できる。また、この有機膜形成用組成物は、優れたエッチング耐性と平坦性を有するので、例えば、2層レジストプロセス、ケイ素含有レジスト下層膜を用いた3層レジストプロセス、又はケイ素含有レジスト下層膜及び有機反射防止膜を用いた4層レジストプロセスといった多層レジストプロセスにおけるレジスト下層膜材料として極めて有用である。また、本発明のパターン形成方法であれば、多層レジストプロセスにおいて、被加工基板に微細なパターンを高精度で形成することができる。

20

【0204】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

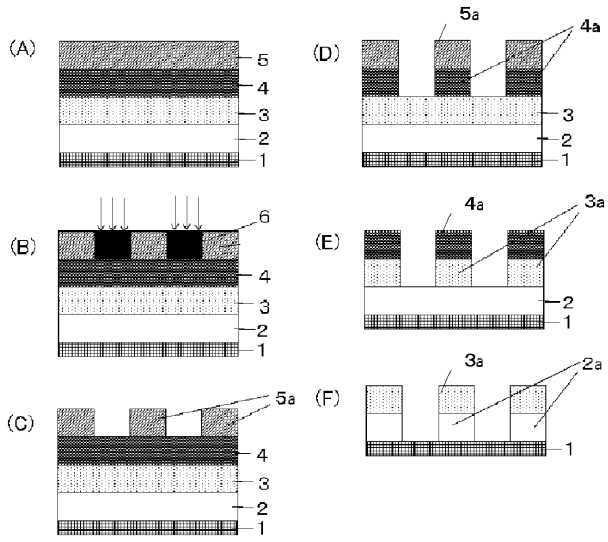
30

【符号の説明】

【0205】

- 1 ... 基板、 2 ... 被加工層、 2 a ... 被加工層に形成されるパターン、
 3 ... 有機膜、 3 a ... 有機膜パターン、 4 ... ケイ素含有レジスト下層膜、
 4 a ... ケイ素含有レジスト下層膜パターン、 5 ... レジスト上層膜、
 5 a ... レジスト上層膜パターン、 6 ... 露光部分。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 21/027 (2006.01) G 0 3 F 7/20 5 2 1
H 0 1 L 21/30 5 7 3

審査官 三宅 澄也

(56)参考文献 特開2017-021337(JP,A)
特開2016-193873(JP,A)
特開2012-042895(JP,A)
国際公開第2013/047106(WO,A1)
国際公開第2010/064655(WO,A1)
特表2008-537948(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 G 4 / 0 0 - 1 6 / 0 6
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 G 2 / 0 0 - 2 / 3 8
6 1 / 0 0 - 6 1 / 1 2
G 0 3 C 3 / 0 0 , 3 0 1
G 0 3 F 7 / 0 0 4 - 7 / 0 4
7 / 0 6 , 5 0 1
7 / 0 7 5 - 7 / 1 1 5
7 / 1 6 - 7 / 1 8
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)