

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4252872号  
(P4252872)

(45) 発行日 平成21年4月8日(2009.4.8)

(24) 登録日 平成21年1月30日(2009.1.30)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>G03F</b>	<b>7/11</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/11	502
<b>G03F</b>	<b>7/26</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/26	511
<b>H01L</b>	<b>21/027</b>	<b>(2006.01)</b>	H01L	21/30	573

請求項の数 7 (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願2003-347141 (P2003-347141)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成15年10月6日(2003.10.6)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2005-114921 (P2005-114921A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成17年4月28日(2005.4.28)	(74) 代理人	100102532
審査請求日	平成17年10月12日(2005.10.12)		弁理士 好宮 幹夫
		(72) 発明者	島山 潤
			新潟県中頸城郡頸城村大字西福島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
		審査官	倉持 俊輔

最終頁に続く

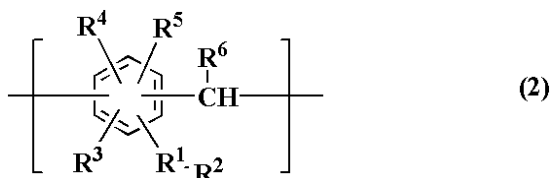
(54) 【発明の名称】 レジスト下層膜材料およびパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リソグラフィーで用いられる多層レジスト膜のレジスト下層膜材料であって、少なくとも、ノボラック樹脂を含むものであり、該ノボラック樹脂が、下記一般式(2)で表される繰り返し単位を有するものであることを特徴とするレジスト下層膜材料。

【化1】



(ここで上記一般式(2)中、R<sup>1</sup>は炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、R<sup>2</sup>は炭素数4~20の環状のアルキル基又は炭素数6~30のアリール基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基のいずれか1以上の基を含んでもよい。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>はヒドロキシ基、炭素数1~10の直鎖状、分岐状、環状のアルコキシ基、グリシジルエーテル基、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~10のヒドロキシ基含有のアルキル基、炭素数1~10のアシル基のいずれかであり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>の内少なくとも一つがヒドロキシ基、炭素数1~10の直鎖状、分岐状、環状のアルコキシ基、グリシジルエーテル基のいずれかである。R<sup>6</sup>は水素原子、炭素数1~6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、炭素

数 2 ~ 6 の直鎖状、分岐状、環状のアルケニル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基のいずれかである。)

【請求項 2】

前記レジスト下層膜材料が、さらに架橋剤、酸発生剤、有機溶剤のうちいずれか一つ以上のものを含有するものであることを特徴とする請求項 1 に記載のレジスト下層膜材料。

【請求項 3】

リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、請求項 1 または請求項 2 に記載のレジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を基板上に形成し、該下層膜の上にフォトレジスト組成物のレジスト上層膜を形成して 2 層レジスト膜を形成し、該 2 層レジスト膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像してレジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該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をエッチングし、さらに、少なくともパターンが形成されたレジスト下層膜をマスクにして基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

10

【請求項 4】

前記レジスト上層膜として、ベース樹脂に珪素原子を含有したのを用い、前記レジスト上層膜をマスクにした下層膜のエッチングを、酸素ガスを主体とするドライエッチングで行うことを特徴とする請求項 3 に記載のパターン形成方法。

【請求項 5】

リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、請求項 1 または請求項 2 に記載のレジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を基板上に形成し、該下層膜の上に珪素原子を含有するレジスト中間層膜を形成し、該中間層膜の上にフォトレジスト組成物のレジスト上層膜を形成して 3 層レジスト膜を形成し、該レジスト 3 層膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像してレジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該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中間層膜をエッチングし、少なくともパターンが形成されたレジスト中間層膜をマスクにしてレジスト下層膜をエッチングし、さらに、少なくともパターンが形成されたレジスト下層膜をマスクにして基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

20

【請求項 6】

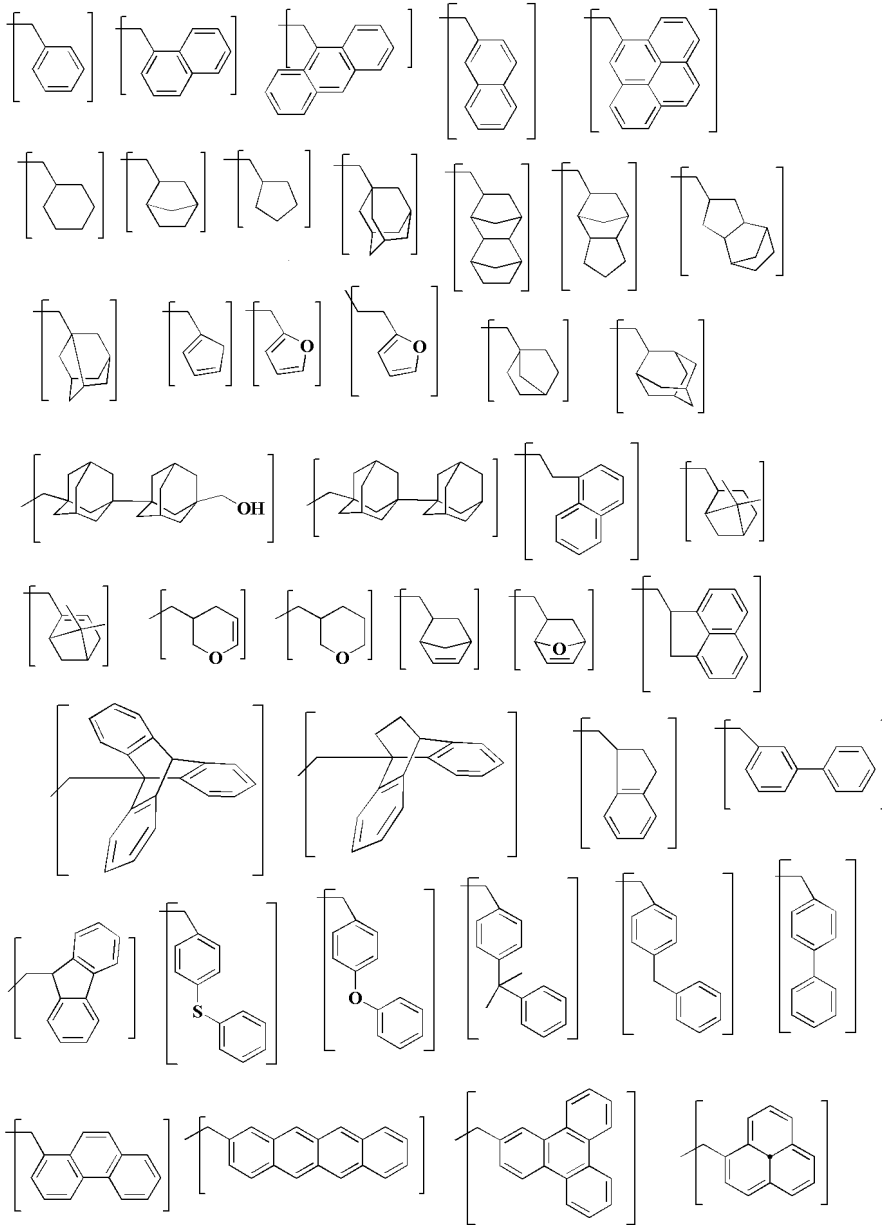
前記レジスト上層膜として、珪素原子を含有しないのを用い、前記レジスト中間層膜をマスクにした下層膜のエッチングを、酸素ガスを主体とするドライエッチングで行うことを特徴とする請求項 5 に記載のパターン形成方法。

30

【請求項 7】

前記一般式 (2) 中の  $-R^1 - R^2$  は、下記のいずれかの置換基から選ばれることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のレジスト下層膜材料。

## 【化 2】



10

20

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられる多層レジストプロセスにおいて有用なレジスト下層膜材料に関し、特に、遠紫外線、KrFエキシマレーザー光(248nm)、ArFエキシマレーザー光(193nm)、F<sub>2</sub>レーザー光(157nm)、Kr<sub>2</sub>レーザー光(146nm)、Ar<sub>2</sub>レーザー光(126nm)、軟X線、電子ビーム、イオンビーム、X線等での露光に好適な多層レジスト膜のレジスト下層膜材料に関する。さらに、本発明は、これを用いてリソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、LSI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、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。

## 【0003】

レジストパターン形成の際に使用するリソグラフィー用の光源として、水銀灯のg線(

50

436 nm) もしくは i 線 (365 nm) を光源とする光露光が広く用いられているが、更なる微細化のための手段として、露光光を短波長化する方法が有効とされてきた。このため、例えば 64 Mビット DRAM 加工方法の量産プロセスには、露光光源として i 線 (365 nm) に代わって短波長の KrF エキシマレーザー (248 nm) が利用された。しかし、更に微細な加工技術 (例えば、加工寸法が 0.13 μm 以下) を必要とする集積度 1 G 以上の DRAM の製造には、より短波長の光源が必要とされ、特に ArF エキシマレーザー (193 nm) を用いたリソグラフィーが検討されてきている。

#### 【0004】

一方、従来、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、例えば、2層レジストプロセス、3層レジストプロセスのような多層レジストプロセスが優れていることが知られている。

10

そして、2層レジストプロセスにおいて、2層レジスト膜を一般的なアルカリ現像液で現像するためには、レジスト上層膜材料のベース樹脂として、ヒドロキシ基やカルボキシル基等の親水基を有する高分子シリコン化合物が好適であるとされている。

#### 【0005】

このような高分子シリコン化合物としては、KrF エキシマレーザー用として、安定なアルカリ可溶性シリコンポリマーであるポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンのフェノール性水酸基の一部を t-Boc 基で保護したものをベース樹脂として使用し、これと酸発生剤とを組み合わせた KrF エキシマレーザー用シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料が提案されている (例えば、特許文献 1、非特許文献 1 参照。)。また、ArF エキシマレーザー用として、シクロヘキシルカルボン酸を酸不安定基で置換したタイプのシルセスキオキサンをベースにしたポジ型レジストが提案されている (例えば、特許文献 2、特許文献 3、非特許文献 2 参照。)。更に、F<sub>2</sub> レーザー用としては、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶解性基として持つシルセスキオキサンをベースにしたポジ型レジストが提案されている (例えば、特許文献 4 参照。)

20

これらの高分子シリコン化合物は、トリアルコキシシラン、又はトリハロゲン化シランの縮重合によるラダー骨格を含むポリシルセスキオキサンを主鎖に含むものである。

#### 【0006】

珪素が側鎖にペンダントされたレジスト用ベースポリマーとしては、珪素含有 (メタ) アクリルエステル系ポリマーが提案されている (例えば、特許文献 5、非特許文献 3 参照。)

30

#### 【0007】

2層レジストプロセスに用いるレジスト下層膜としては、例えば酸素ガスによるエッチングが可能な炭化水素化合物が好適であり、更にその下の基板をエッチングする場合におけるマスクになるため、高いエッチング耐性を有することが望ましい。レジスト上層膜をマスクにしたレジスト下層膜のエッチングが、酸素ガスエッチングによる場合は、レジスト下層膜は、珪素原子を含まない炭化水素のみで構成されるのが望ましい。また、珪素原子を含有したレジスト上層膜の線幅制御性を向上させ、定在波によるパターン側壁の凹凸とパターンの崩壊を低減させるためには、レジスト下層膜は、反射防止膜としての機能も有し、具体的には該下層膜からレジスト上層膜内への反射率を 1% 以下に抑えることができるのが望ましい。

40

そして、反射率は、レジスト下層膜の屈折率 (屈折率の実数部) n 値、消光係数 (屈折率の虚数部) k 値が最適な材料を適切な膜厚に設定することによって、1% 以下に抑えることができる。

#### 【0008】

ここで、レジスト下層膜の膜厚を 0 ~ 500 nm の範囲で変動させた時の基板反射率を計算した結果を図 1、2 に示す。露光波長を 193 nm、レジスト上層膜の n 値を 1.74、k 値を 0.02 と仮定している。

図 1 にはレジスト下層膜の k 値を 0.3 に固定し、縦軸を n 値、横軸をレジスト下層膜の膜厚として、n 値を 1.0 ~ 2.0 の範囲、膜厚を 0 ~ 500 nm の範囲で変動させた

50

ときの基板反射率の変化を示す。図1を見ると、膜厚が300nm以上の2層レジストプロセス用のレジスト下層膜を想定した場合、屈折率(n値)が、レジスト上層膜と同程度かあるいはそれよりも少し高い1.6~1.9の範囲で反射率を1%以下にできる最適値が存在することが判る。

【0009】

図2にはレジスト下層膜のn値を1.5に固定し、縦軸をk値、横軸を膜厚として、k値を0~0.8の範囲、膜厚を0~500nmの範囲で変動させたときの反射率の変化を示す。図2を見ると、膜厚が300nm以上の2層レジストプロセス用レジスト下層膜を想定した場合、k値が0.24~0.15の範囲で反射率を1%以下にすることが可能であることが判る。一方、40nm程度の薄膜で用いられる単層レジスト用の反射防止膜の最適k値は0.4~0.5であり、300nm以上の2層レジストプロセス用レジスト下層膜の最適k値とは異なる。このように、2層レジストプロセス用レジスト下層膜では、より低いk値、即ちより高透明なレジスト下層膜が必要であることが示されている。

10

【0010】

そこで、波長193nm用のレジスト下層膜材料として、ポリヒドロキシスチレンとアクリルの共重合体が検討されている(例えば、非特許文献4参照。)。ポリヒドロキシスチレンは波長193nmに非常に強い吸収を持ち、そのもの単独ではk値が0.6前後と高い値である。そこで、k値が殆ど0であるアクリルと共重合させることによって、k値を0.25前後に調整しているのである。

【0011】

しかしながら、ポリヒドロキシスチレンに対して、アクリルの基板エッチングにおけるエッチング耐性は弱く、しかもk値を下げるためにかなりの割合のアクリルを共重合せざるを得ず、結果的に基板エッチング時のエッチング耐性はかなり低下する。エッチング耐性は、エッチング速度だけでなく、エッチング後の表面ラフネスの発生にも現れてくる。アクリルの共重合によってエッチング後の表面ラフネスの増大が深刻なほど顕著になっている。

20

【0012】

そこで、ベンゼン環よりも波長193nmにおける透明性が高く、エッチング耐性が高いものの一つにナフタレン環があり、これを用いることが提案されている。例えば、ナフタレン環、アントラセン環を有するレジスト下層膜が提案されている(例えば、特許文献6参照。)。しかしながら、ナフトール共縮合ノボラック樹脂、ポリビニルナフタレン樹脂のk値は0.3~0.4の間であり、目標の0.1~0.3の透明性には未達であり、所望の反射防止効果を得るには、更に透明性を上げなくてはならない。また、ナフトール共縮合ノボラック樹脂、ポリビニルナフタレン樹脂の波長193nmにおけるn値は低く、本発明者らの測定した結果では、ナフトール共縮合ノボラック樹脂で1.4、ポリビニルナフタレン樹脂に至っては1.2であり、目標とする範囲には未達である。さらに、アセナフチレン重合体が提案されているが、これは、波長248nmに比べて波長193nmにおけるn値が低く、k値は高く、共に目標値には達していない(例えば、特許文献7, 8参照)。

30

このように、2層レジストプロセスにおいては、n値が高く、k値が低く透明でかつエッチング耐性が高いレジスト下層膜が求められている。

40

【0013】

一方、珪素を含まない単層レジストをレジスト上層膜、その下に珪素を含有するレジスト中間層膜、更にその下に有機膜であるレジスト下層膜を積層する3層レジストプロセスが提案されている(例えば、非特許文献5参照。)

一般的には、2層レジストプロセスのレジスト上層膜である珪素含有レジストより、3層レジストプロセスのレジスト上層膜である珪素を含有しない単層レジストの方が解像性に優れ、3層レジストプロセスでは高解像な単層レジストを露光イメージング層として用いることができる。

また、レジスト中間層膜としては、スピノングラス(SOG)膜が用いられ、多くの

50

SOG膜が提案されている。

【0014】

ここで3層レジストプロセスにおける基板反射を抑えるための最適なレジスト下層膜の光学定数(n値、k値)は2層レジストプロセスにおけるそれとは異なっている。基板反射を出来るだけ抑え、具体的には基板反射率を1%以下にまで低減させる目的は2層レジストプロセスも3層レジストプロセスも変わらないのであるが、2層レジストプロセスはレジスト下層膜だけに反射防止効果を持たせるのに対して、3層レジストプロセスはレジスト中間層膜とレジスト下層膜のどちらか一方あるいは両方に反射防止効果を持たせることができる。

例えば、反射防止効果を付与させた珪素含有レジスト中間層膜が提案されている(例えば、特許文献9,10参照。)

10

【0015】

一般的に単層の反射防止膜よりも多層の反射防止膜の方が反射防止効果が高く、光学材料の反射防止膜として広く工業的に用いられている。そして、3層レジストプロセスでは、レジスト中間層膜とレジスト下層膜の両方に反射防止効果を付与させることによって高い反射防止効果を得ることが出来る。すなわち、3層レジストプロセスにおいて珪素含有レジスト中間層膜に反射防止膜としての機能を持たせることができれば、レジスト下層膜に反射防止膜としての最高の効果は特に必要がない。特に、3層レジストプロセスの場合のレジスト下層膜には、反射防止膜としての効果よりも基板加工における高いエッチング耐性が要求される。そのために、エッチング耐性が高く、芳香族基を多く含有するノボラック樹脂を3層レジストプロセス用のレジスト下層膜として用いるのが好適である。

20

【0016】

ここで、図3に、レジスト下層膜のn値を1.5、k値を0.6、膜厚を500nmで固定し、レジスト中間層膜のn値を1.5とし、k値を0~0.4の範囲、膜厚を0~400nmの範囲で変化させたときの基板反射率の変化を示す。

図3より、レジスト中間層膜のk値として0.2以下の低い値と、適切な膜厚設定によって、基板反射率が1%以下の十分な反射防止効果を得ることが出来ることが判る。通常反射防止膜として、膜厚が100nm以下で基板反射率を1%に押さえるためにはk値が0.2以上である必要があるが(図2参照)、レジスト下層膜である程度の反射を押さえることが出来る3層構造の中間層としては0.2より低い値のk値が最適値となる。

30

【0017】

次に、レジスト下層膜のk値が0.2の場合と0.6の場合の、レジスト中間層膜とレジスト下層膜の膜厚を変化させたときの基板反射率の変化を図4と5に示す。k値が0.2のレジスト下層膜は、2層レジストプロセスに最適化されたレジスト下層膜を想定しており、k値が0.6のレジスト下層膜は、波長193nmにおけるノボラックやポリヒドロキシスチレンのk値に近い値である。レジスト下層膜の膜厚は基板のトポグラフィーによって変動するが、中間層の膜厚はほとんど変動せず、設定した膜厚で塗布できると考えられる。

ここで、レジスト下層膜のk値が高い方(0.6の場合)が、50nm、110nm、170nm等の最適な中間層の膜厚を選択することによって、より薄膜で基板反射率を1%以下に抑えることが出来る。レジスト下層膜のk値が0.2の場合、250nmの膜厚では、基板反射率を1%以下にするために中間層の膜厚の制限はほとんどない。基板反射抑制中間層の膜厚選択の幅を広げるという観点からは、レジスト下層膜のk値は0.2の方が好ましいが、波長193nmにおけるk値が0.2と0.6の材料の基板加工時のエッチング耐性は、一般的にk値が0.6の材料の方が高い。また、k値が0.6のレジスト下層膜は、最適な中間層の膜厚によって、100nm以下の薄膜化においても、反射率を1%以下にすることが可能であり、高いエッチング耐性からも薄膜化が可能である。

40

このように、3層レジストプロセスにおいては、基板エッチング時のエッチング耐性がより高く、かつ、k値を最適な範囲に調整することができ、それによりレジスト中間層膜の膜厚が薄い場合であっても、基板反射率を低く抑えることが可能なレジスト下層膜が求

50

められている。

【0018】

【特許文献1】特開平6-118651号公報

【特許文献2】特開平10-324748号公報

【特許文献3】特開平11-302382号公報

【特許文献4】特開2002-55456号公報

【特許文献5】特開平9-110938号公報

【特許文献6】特開2002-14474号公報

【特許文献7】特開2001-40293号公報

【特許文献8】特開2002-214777号公報

10

【特許文献9】米国特許第330417号明細書

【特許文献10】米国特許第6420088号明細書

【非特許文献1】SPIE vol. 1925 (1993) p 377

【非特許文献2】SPIE vol. 3333 (1998) p 62

【非特許文献3】J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 9 No. 3 (1996) p 435-446

【非特許文献4】SPIE Vol. 4345 p 50 (2001)

【非特許文献5】J. Vac. Sci. Technol., 16 (6), Nov. / Dec. 1979

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

本発明はこのような問題点に鑑みてなされたもので、ノボラック樹脂を含むレジスト下層膜材料であって、特に短波長での露光に対して、単独で又は反射防止効果のあるレジスト中間層膜と併せることで優れた反射防止効果を示し、すなわち最適なn値、k値を有し、かつ、ポリヒドロキシスチレン、クレゾールノボラックなどよりも基板エッチング時のエッチング耐性に優れ、多層レジストプロセス、例えば2層又は3層レジストプロセスでの使用に好適なレジスト下層膜材料を提供することを目的とする。

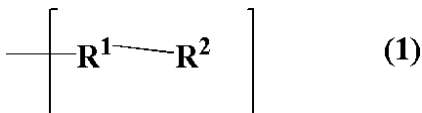
【課題を解決するための手段】

【0020】

30

本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、リソグラフィーで用いられる多層レジスト膜のレジスト下層膜材料であって、少なくとも、ノボラック樹脂を含むものであり、該ノボラック樹脂が、下記一般式(1)で表される基で置換された繰り返し単位を有するものであることを特徴とするレジスト下層膜材料を提供する。

【化3】



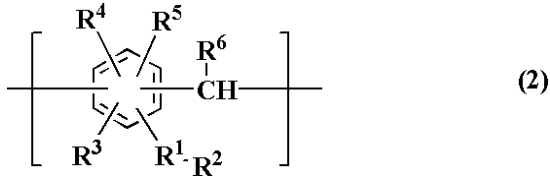
(ここで上記一般式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、R<sup>2</sup>は炭素数4~20の環状のアルキル基又は炭素数6~30のアリール基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基のいずれか1以上の基を含んでもよい。)

40

【0021】

この場合、前記レジスト下層膜材料としては、例えば、前記ノボラック樹脂が、下記一般式(2)で表される繰り返し単位を有するものが挙げられる。

## 【化4】



(ここで上記一般式(2)中、 $R^1$ 、 $R^2$ は前述の通りである。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ はヒドロキシ基、炭素数1~10の直鎖状、分岐状、環状のアルコキシ基、グリシジルエーテル基、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~10のヒドロキシ基含有のアルキル基、炭素数1~10のアシル基のいずれかであり、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ の内少なくとも一つがヒドロキシ基、炭素数1~10の直鎖状、分岐状、環状のアルコキシ基、グリシジルエーテル基のいずれかである。 $R^6$ は水素原子、炭素数1~6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、炭素数2~6の直鎖状、分岐状、環状のアルケニル基、炭素数6~10のアリール基のいずれかである。)

10

## 【0022】

このように、少なくとも、ノボラック樹脂を含むものであり、該ノボラック樹脂が、下記一般式(1)で表される基で置換された繰り返し単位を有するもの、例えば、一般式(2)で表される繰り返し単位を有するものであるレジスト下層膜材料は、特に短波長での露光に対して、単独で又は反射防止効果のあるレジスト中間層膜と併せることで優れた反射防止効果を示し、すなわち最適な $n$ 値、 $k$ 値を有し、かつ、基板エッチング時のエッチング耐性に優れたものである。

20

また、このようなレジスト下層膜材料を用いれば、現像後のレジストパターン形状も良好となる。

## 【0023】

そして、本発明のレジスト下層膜材料が、さらに架橋剤、酸発生剤、有機溶剤のうちいずれか一つ以上のものを含有するのが好ましい。

## 【0024】

このように、上記本発明のレジスト下層膜材料が、さらに架橋剤、酸発生剤、有機溶剤のうちいずれか一つ以上のものを含有することで、基板等への塗布後のベーク等により、レジスト下層膜内での架橋反応を促進させたり、基板等への塗布性を向上させたりすることができる。従って、このような材料から形成されたレジスト下層膜は、膜厚均一性が良く、レジスト上層膜あるいはレジスト中間層膜とのインターミキシングの恐れが少なく、レジスト上層膜等への低分子成分の拡散が少ないものとなる。

30

## 【0025】

さらに、本発明は、リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、前記本発明のレジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を基板上に形成し、該下層膜の上にフォトリソ組成物のレジスト上層膜を形成して2層レジスト膜を形成し、該2層レジスト膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像してレジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該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をエッチングし、さらに、少なくともパターンが形成されたレジスト下層膜をマスクにして基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法を提供する。

40

## 【0026】

このように、本発明のレジスト下層膜材料を用いて形成したレジスト下層膜は、基板反射を十分に抑えることができ、また基板エッチング時のエッチング耐性に優れるものので、2層レジストプロセスのレジスト下層膜として用いれば、高精度で基板にパターンを形成することができる。

## 【0027】

この場合、前記レジスト上層膜として、ベース樹脂に珪素原子を含有したものを、前記レジスト上層膜をマスクにした下層膜のエッチングを、酸素ガスを主体とするドライ

50



エッチングで行うことができる。

【0028】

本発明のレジスト下層膜材料から形成したレジスト下層膜は、レジスト上層膜として、ベース樹脂に珪素原子を含有したものを用い、前記レジスト上層膜をマスクにした下層膜のエッチングを、酸素ガスを主体とするドライエッチングで行い、レジスト上層膜のレジストパターンをレジスト下層膜に転写するのに適したものとなっている。従って、このよう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基板をエッチングし、基板にパターンを形成すれば、高精度のパターンを形成することができる。

【0029】

さらに、本発明は、リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、前記本発明のレジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を基板上に形成し、該下層膜の上に珪素原子を含有するレジスト中間層膜を形成し、該中間層膜の上にフォトレジスト組成物のレジスト上層膜を形成して3層レジスト膜を形成し、該レジスト3層膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像してレジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該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中間層膜をエッチングし、少なくともパターンが形成されたレジスト中間層膜をマスクにしてレジスト下層膜をエッチングし、さらに、少なくともパターンが形成されたレジスト下層膜をマスクにして基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法を提供する。

【0030】

このように、本発明のレジスト下層膜材料を用いて形成したレジスト下層膜は、レジスト中間層膜と併せることで優れた反射防止効果を示し、基板エッチング時のエッチング耐性に特に優れたものとしてできる。したがって、3層レジストプロセスのレジスト下層膜として用いれば、さらに高精度で基板にパターンを形成することができる。

【0031】

この場合、前記レジスト上層膜として、珪素原子を含有しないものを用い、前記レジスト中間層膜をマスクにした下層膜のエッチングを、酸素ガスを主体とするドライエッチングで行うことができる。

【0032】

レジスト上層膜として、珪素原子を含有しないものは、珪素原子を含有するものと比較して、解像性に優れるという利点がある。したがって、レジスト中間層膜に転写されるパターン、さらには、該レジスト中間層膜をマスクにして酸素ガスを主体とするドライエッチングにより下層膜に転写されるパターンも高精度とできる。従って、このよう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基板をエッチングし、基板にパターンを形成すれば、より高精度のパターンを形成することができる。

【発明の効果】

【0033】

以上説明したように、本発明によれば、特に短波長での露光に対して、単独で又は反射防止効果のあるレジスト中間層膜と併せることで優れた反射防止効果を示し、すなわち最適なn値、k値を有し、また、基板加工に用いられる $CF_4/CHF_3$ ガス及び $Cl_2/BCl_3$ 系ガスエッチング等によるエッチング速度もポリヒドロキシスチレン、クレゾールノボラックなどよりも遅く、すなわち基板エッチング時のエッチング耐性に優れ、さらに現像後のレジストパターン形状も良好で、多層レジストプロセス、例えば2層又は3層レジストプロセスでの使用に好適なレジスト下層膜材料を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0034】

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。

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、ノボラック樹脂に、

10

20

30

40

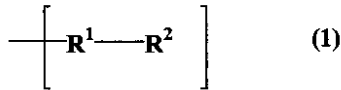
50

炭素数 4 ~ 20 の環状のアルキル基、炭素数 6 ~ 30 のアリアル基等をペンダントすることで、n 値、k 値な範囲に調整でき、かつ基板エッチング時のエッチング耐性にも優れたものとでき、そして、このような置換基がペンダントされたノボラック樹脂が、2 層又は 3 層レジストプロセス等の多層レジストプロセス用レジスト下層膜として有望な材料であることを見出し、本発明を完成させたものである。

【0035】

すなわち、本発明のレジスト下層膜材料は、リソグラフィーで用いられる多層レジスト膜のレジスト下層膜材料であって、少なくとも、ノボラック樹脂を含むものであり、該ノボラック樹脂が、下記一般式(1)で表される基で置換された繰り返し単位を有するものである。

【化5】



(ここで上記一般式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、R<sup>2</sup>は炭素数4~20の環状のアルキル基又は炭素数6~30のアリアル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基のいずれか1以上の基を含んでもよい。)

【0036】

このようなレジスト下層膜材料は、特に短波長での露光に対して、単独で又は反射防止効果のあるレジスト中間層膜と併せることで優れた反射防止効果を示し、すなわち最適なn値、k値を有し、かつ、基板エッチング時のエッチング耐性に優れたものである。

また、このようなレジスト下層膜材料を用いれば、現像後のレジストパターン形状も良好となる。

【0037】

レジスト下層膜を薄膜で用いるためには、高いk値だけでなく、基板エッチング時にはより強いエッチング耐性が必要である。従って、通常のクレゾールノボラックに、一般式(1)で示される置換基として、エッチング耐性を向上させる芳香族基、脂環族基等、特に縮合多環式炭化水素基をペンダントさせることによってエッチング耐性を高めることができる。この縮合多環式炭化水素基は、波長248nm、波長157nmにおけるk値を高める効果もある。

このような本発明のレジスト下層膜材料は、2層レジストプロセス、3層レジストプロセスの両方に適用可能である。

【0038】

KrF用の2層レジストプロセス、3層レジストプロセス用としては、一般式(1)で示される置換基として、主にアントラセンメチル基などをペンダントさせると良い。2層レジストプロセス用としては1%以下の最低基板反射率を得るための最適なk値(0.15~0.3)を有するものとでき、また、3層レジストプロセス用としては、2層レジストプロセスと同じk値でも良いが、更にk値を高くするためアントラセンメチル基量を上げて基板エッチング時のエッチング耐性とk値を上げ、反射防止効果のある中間層と併せて基板反射率を1%以下に抑えることができる。

【0039】

ArF用の2層レジストプロセス用として用いるためには、波長193nmにおけるクレゾールノボラックのk値が0.6程度と高いために、k値を下げる必要がある。基板エッチング時のエッチング耐性を下げずにk値を下げるために、クレゾールノボラック樹脂にアダマンタンメチル基、ナフタレンメチル基など波長193nmに高透明でエッチング耐性の高い基をペンダントさせると良い。但し、それだけでは最適なk値にまでは至らずに、基板反射率を1%以下に抑えることが出来ない場合は、更にk値を下げるためにナフ

10

20

30

40

50

トール、ジシクロペンタジエンなどと共縮合させると良い。A r F用の3層レジストプロセス用としては2層レジストプロセス用と異なり、k値は高いままでよく、特に波長193 nmに高透明な基をペンダントさせる必要はないため、基板エッチング時のエッチング耐性の高い多環芳香族基をペンダントさせるのが好ましい。

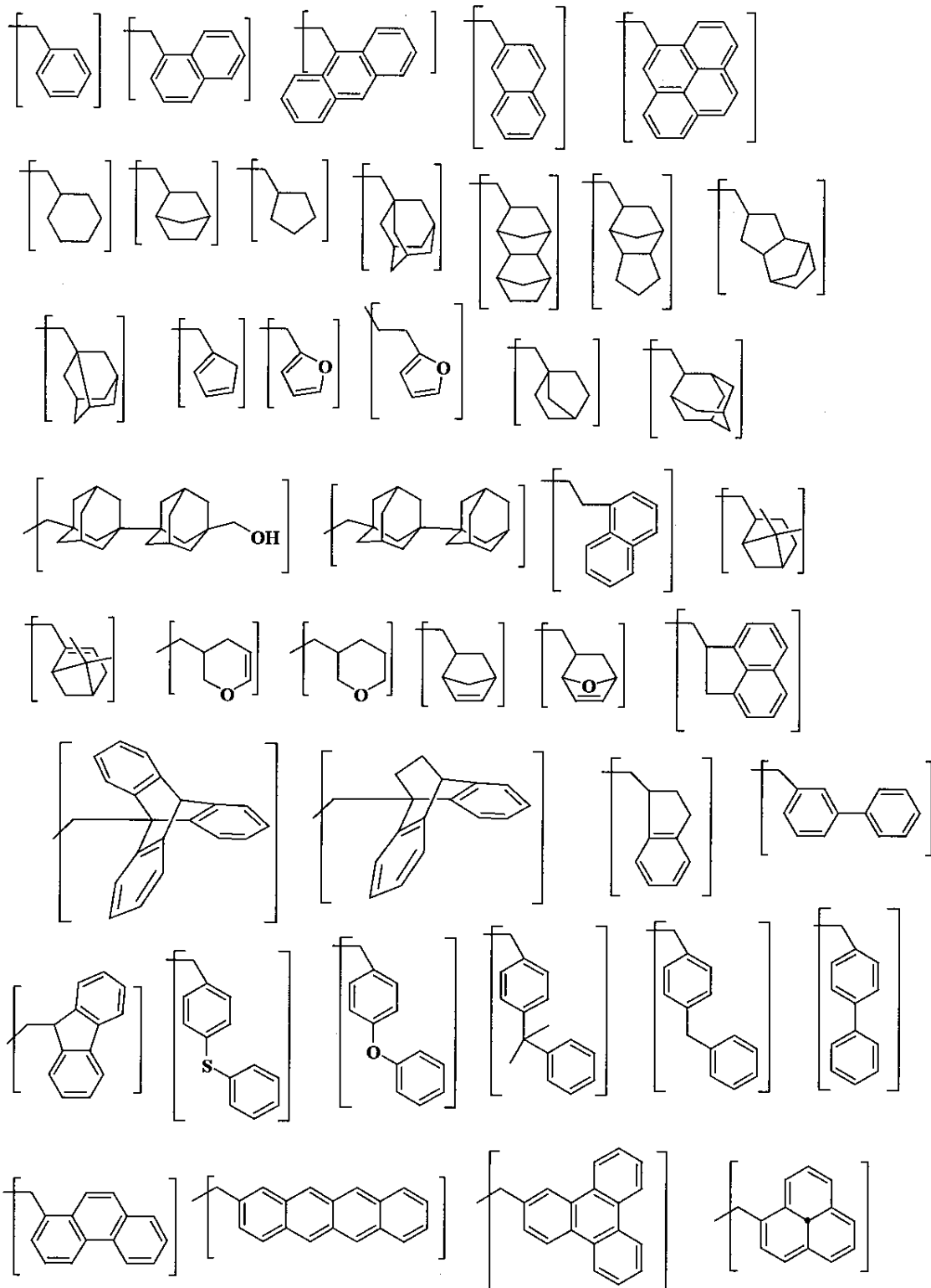
【0040】

F<sub>2</sub>用の2層レジストプロセス用としては、K r F用と同様に通常のノボラック樹脂のk値が低いために、アントラセンメチル基、ピレンメチル基などの波長157 nmに吸収が高い縮合多環芳香族基をペンダントさせ、その割合の調整でk値を調整して2層レジストプロセス用、3層レジストプロセス用のレジスト下層膜を使い分けることができる。

【0041】

ここで、一般式(1)で示される置換基 R<sup>1</sup> - R<sup>2</sup>は、具体的には下記に挙げる事ができる。

## 【化6】



10

20

30

40

## 【0042】

これらの一般式(1)で示される置換基としては、波長248nm露光用には、多環芳香族基、例えばアントラセンメチル基、ピレンメチル基等が最も好ましく用いられる。

波長193nmでの透明性向上のためには脂環構造を持つものや、ナフタレン構造を持つものが好ましく用いられる。

一方、波長157nmにおいて、ベンゼン環の吸収は小さすぎて反射防止膜として実用的でなく、透明性を下げてやる必要がある。すなわち、波長157nm付近においてベン

50

ゼン環は透明性が向上するウィンドウがあるため、反射防止効果を得られるだけの十分な吸収がなく、吸収波長をずらして吸収を上げてやる必要がある。フラン環はベンゼン環よりも吸収が短波長化して157nmの吸収が若干向上するが効果は小さい。ナフタレン環やアントラセン環、ピレン環は吸収波長が長波長化することによって吸収が増大し、これらの芳香族環はエッチング耐性も向上する効果もあり好ましく用いられる。

【0043】

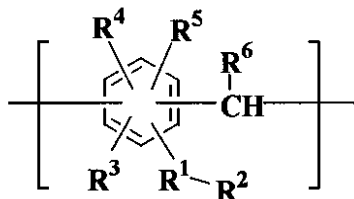
一般式(1)の置換基の導入方法としては、重合後のポリマーに下記一般式(3)で示されるアルコールを酸触媒存在下フェノールのヒドロキシ基のオルソ位又はパラ位に導入する方法が挙げられる。また、重合前のモノマー、例えばフェノールに下記一般式(3)で示されるアルコールを反応させて得た一般式(1)で示される基がペンダントされたフェノール化合物を用いて重合を行うこともできる。



【0044】

本発明のレジスト下層膜材料としては、例えば、ノボラック樹脂が、下記一般式(2)で表される繰り返し単位を有するものを挙げるができる。

【化7】



(2)

(ここで上記一般式(2)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は前述の通りである。 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ はヒドロキシ基、炭素数1~10の直鎖状、分岐状、環状のアルコキシ基、グリシジルエーテル基、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数1~10のヒドロキシ基含有のアルキル基、炭素数1~10のアシル基のいずれかであり、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ の内少なくとも一つがヒドロキシ基、炭素数1~10の直鎖状、分岐状、環状のアルコキシ基、グリシジルエーテル基のいずれかである。 $\text{R}^6$ は水素原子、炭素数1~6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、炭素数2~6の直鎖状、分岐状、環状のアルケニル基、炭素数6~10のアリール基のいずれかである。)

【0045】

ここで、一般式(2)に挙げられる繰り返し単位を得るためのフェノール類は、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-t-ブチルフェノール、3-t-ブチルフェノール、4-t-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、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-t-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-t-ブチル-5-メチルフェノール、ピロガロール、チモール、イソチモール等を挙げるができる。

【0046】

その他、共重合可能なモノマーを共重合させることができ、具体的には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 - ビニルノルボルナ - 2 - エン、 - ピネン、 - ピネン、リモネンなどが挙げられ、これらのものを加えた 3 元以上の共重合体であってもかまわない。

【0047】

上記フェノール類をノボラック樹脂にするためには、アルデヒド類との縮合反応が用いられる。ここで用いられるアルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 - フェニルプロピルアルデヒド、 - フェニルプロピルアルデヒド、o - ヒドロキシベンズアルデヒド、m - ヒドロキシベンズアルデヒド、p - ヒドロキシベンズアルデヒド、o - クロロベンズアルデヒド、m - クロロベンズアルデヒド、p - クロロベンズアルデヒド、o - ニトロベンズアルデヒド、m - ニトロベンズアルデヒド、p - ニトロベンズアルデヒド、o - メチルベンズアルデヒド、m - メチルベンズアルデヒド、p - メチルベンズアルデヒド、p - エチルベンズアルデヒド、p - n - ブチルベンズアルデヒド、フルフラール等を挙げることができる。これらの内特にホルムアルデヒドを好適に用いることができる。これらのアルデヒド類は、単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

【0048】

上記アルデヒド類の使用量は、フェノール類 1 モルに対して 0.2 ~ 5 モルが好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 2 モルである。フェノール類とアルデヒドの縮合反応に触媒を用いることもできる。具体的には塩酸、硝酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸等の酸性触媒を挙げることができる。これらの酸性触媒の使用量は、例えばフェノール類 1 モルに対して  $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$  モルである。

【0049】

重縮合における反応溶媒として水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン又はこれらの混合溶媒等を用いることができる。これらの溶媒は、例えば、反応原料 100 質量部に対して 0 ~ 2,000 質量部の範囲である。

【0050】

反応温度は、反応原料の反応性に応じて適宜選択することが出来るが、通常 10 ~ 200 の範囲である。フェノール類、アルデヒド類、触媒を一括で仕込む方法や、触媒存在下フェノール類、アルデヒド類を滴下していく方法がある。

【0051】

重縮合反応終了後、系内に存在する未反応原料、触媒等を除去するために、反応釜の温度を 130 ~ 230 にまで上昇させ、1 ~ 50 mmHg 程度で揮発分を除去することができる。

【0052】

ノボラック樹脂のポリスチレン換算の分子量は、重量平均分子量 (Mw) が 2,000 ~ 30,000、特に 3,000 ~ 20,000 で有ることが好ましい。分子量分布は 1.2 ~ 7 の範囲内が好ましく用いられるが、モノマー成分、オリゴマー成分または分子量 (Mw) 1000 以下の低分子量体をカットして分子量分布を狭くした方が架橋効率が高くなり、またベーク中の揮発成分を抑えることによりベークカップ周辺の汚染を防ぐことができる。

【0053】

本発明のレジスト下層膜材料は、例えば一般式 (2) で示される繰り返し単位を有するクレゾールノボラックの重合体をベースとするが、他の重合体をブレンドすることもできる。

## 【0054】

例えば、本発明の一般式(2)で示される繰り返し単位を有する樹脂の波長193nmにおける透明性を向上させるために、水素添加を行うことができる。好ましい水素添加の割合は、フェノールなどの芳香族基の80モル%以下である。

## 【0055】

また、本発明のレジスト下層膜材料用のベース樹脂は、一般式(1)で示される置換基含有クレゾールノボラック樹脂を含むことを特徴とするが、反射防止膜材料として挙げられる従来のポリマーとブレンドすることもできる。

## 【0056】

分子量(Mw)5000のクレゾールノボラック樹脂のガラス転移点は150以上であり、このもの単独ではピアホールなどの深いホールの埋め込み特性が劣る場合がある。ホールをボイドを発生させずに埋め込むためには、ガラス転移点の低いポリマーを用い、架橋温度よりも低い温度で熱フローさせながらホールの底にまで樹脂を埋め込む手法がとられる(例えば、特開2000-294504号公報参照)。このため、ガラス転移点の低いポリマー、特にガラス転移点が180以下、とりわけ100~170のポリマー、例えばアクリル誘導体、ビニルアルコール、ビニルエーテル類、アリルエーテル類、スチレン誘導体、アリルベンゼン誘導体、エチレン、プロピレン、ブタジエンなどのオレフィン類、メタセシス開環重合などによるポリマーとブレンドすることによってガラス転移点を低下させ、ピアホールの埋め込み特性を向上させることができる。

## 【0057】

また、本発明では、一般式(1)に示される置換基をペンダントしているのので、通常のノボラック樹脂よりもガラス転移点が低下するメリットがある。ペンダントする置換基の種類、またはその割合にも依るが、10~50ガラス転移点を低下させることができる。

## 【0058】

もう一つのガラス転移点を下げるための方法としては、クレゾールノボラックのヒドロキシ基の水素原子を炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、t-ブチル基、t-アミル基、アセタールなどの酸不安定基、アセチル基、ピパロイル基などで置換する方法を挙げることができる。

この時の置換率は、クレゾールノボラックの水酸基の10~60モル%、好ましくは15~50モル%の範囲である。

## 【0059】

以上説明したようなレジスト下層膜材料に、さらに、架橋剤、酸発生剤、有機溶剤等を含有させることで、該材料の基板等への塗布性を向上させたり、塗布後のベーク等により、レジスト下層膜内での架橋反応を促進させることができる。従って、このようなレジスト下層膜は、膜厚均一性が良く、またレジスト上層膜とのインターミキシングの恐れが少なく、レジスト上層膜への低分子の拡散が少ないものとなる。

以下、これらについて詳しく説明する。

## 【0060】

レジスト下層膜に要求される性能の一つとして、レジスト上層膜又はレジスト中間層膜とのインターミキシングがないこと、レジスト上層膜等への低分子成分の拡散がないことが挙げられる(例えば、Proc. SPIE Vol. 2195, p 225-229(1994)参照)。これらを防止するために、一般的にレジスト下層膜をスピコート法などで基板上に形成した後、ベークで熱架橋するという方法がとられている。そのため、本発明ではレジスト下層膜材料の成分として架橋剤を添加する場合、ポリマーに架橋性の置換基を導入するようにしてもよい。

## 【0061】

本発明で使用可能な架橋剤の具体例を列举すると、メチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基で置換されたメラミン化合物、グアニン化合物、グリコールウリル化合物又はウレア化合物、エポキシ化合物、チオエポ

10

20

30

40

50

キシ化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物、アルケニルエーテル基などの2重結合を含む化合物を挙げることができる。これらは添加剤として用いてもよいが、ポリマー側鎖にペンダント基として導入してもよい。また、ヒドロキシ基を含む化合物も架橋剤として用いることができる。

【0062】

前記架橋剤の具体例のうち、エポキシ化合物を例示すると、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、トリメチロールメタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリエチロールエタントリグリシジルエーテルなどが挙げられる。メラミン化合物を具体的に例示すると、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの1~6個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物及びその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1~6個がアシロキシメチル化した化合物及びその混合物などが挙げられる。グアナミン化合物としては、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1~4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物及びその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1~4個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物及びその混合物などが挙げられる。グリコールウリル化合物としては、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1~4個がメトキシメチル基化した化合物及びその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1~4個がアシロキシメチル化した化合物及びその混合物などが挙げられる。ウレア化合物としてはテトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1~4個のメチロール基がメトキシメチル基化した化合物及びその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。

【0063】

イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート等が挙げられ、アジド化合物としては、1,1'-ビフェニル-4,4'-ビスアジド、4,4'-メチリデンビスアジド、4,4'-オキシビスアジド等が挙げられる。

【0064】

アルケニルエーテル基を含む化合物としては、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,2-プロパンジオールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルなどが挙げられる。

【0065】

一般式(2)に示される繰り返し単位を有する特定置換基含有クレゾールノボラック樹脂のヒドロキシ基がグリシジル基で置換されている場合は、ヒドロキシ基を含む化合物の添加が有効である。特に分子内に2個以上のヒドロキシ基を含む化合物が好ましい。ヒドロキシ基を含む化合物としては、例えば、ナフトールノボラック、m-及びp-クレゾールノボラック、ナフトール-ジシクロペンタジエンノボラック、m-及びp-クレゾール-ジシクロペンタジエンノボラック、4,8-ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-デカン、ペンタエリトリトール、1,2,6-ヘキサントリオール、4,4',4''-メチリデントリスシクロヘキサノール、4,4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスシクロヘキサノール、[1,1'-ビスシクロヘキシル]-4,4'-ジオール、メチレ

10

20

30

40

50



ンビスシクロヘキサノール、デカヒドロナフタレン - 2, 6 - ジオール、[ 1, 1' - ビシクロヘキシル ] - 3, 3', 4, 4' - テトラヒドロキシなどのアルコール基含有化合物、ビスフェノール、メチレンビスフェノール、2, 2' - メチレンビス[ 4 - メチルフェノール ]、4, 4' - メチリデン - ビス[ 2, 6 - ジメチルフェノール ]、4, 4' - ( 1 - メチル - エチリデン ) ビス[ 2 - メチルフェノール ]、4, 4' - シクロヘキシリデンビスフェノール、4, 4' - ( 1, 3 - ジメチルブチリデン ) ビスフェノール、4, 4' - ( 1 - メチルエチリデン ) ビス[ 2, 6 - ジメチルフェノール ]、4, 4' - オキシビスフェノール、4, 4' - メチレンビスフェノール、ビス( 4 - ヒドロキシフェニル ) メタノン、4, 4' - メチレンビス[ 2 - メチルフェノール ]、4, 4' - [ 1, 4 - フェニレンビス( 1 - メチルエチリデン ) ] ビスフェノール、4, 4' - ( 1, 2 - エタンジイル ) ビスフェノール、4, 4' - ( ジエチルシリレン ) ビスフェノール、4, 4' - [ 2, 2, 2 - トリフルオロ - 1 - ( トリフルオロメチル ) エチリデン ] ビスフェノール、4, 4', 4' - - メチリデントリスフェノール、4, 4' - [ 1 - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 1 - メチルエチル ] フェニル ] エチリデン ] ビスフェノール、2, 6 - ビス[ ( 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル ) メチル ] - 4 - メチルフェノール、4, 4', 4' - - エチリジントリス[ 2 - メチルフェノール ]、4, 4', 4' - - エチリジントリスフェノール、4, 6 - ビス[ ( 4 - ヒドロキシフェニル ) メチル ] 1, 3 - ベンゼンジオール、4, 4' - [ ( 3, 4 - ジヒドロキシフェニル ) メチレン ] ビス[ 2 - メチルフェノール ]、4, 4', 4' - , 4' - - ( 1, 2 - エタンジイリデン ) テトラキスフェノール、4, 4', 4' - , 4' - - エタンジイリデン ) テトラキス[ 2 - 20  
メチルフェノール ]、2, 2' - メチレンビス[ 6 - [ ( 2 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル ) メチル ] - 4 - メチルフェノール ]、4, 4', 4' - , 4' - - ( 1, 4 - フェニレンジメチリジン ) テトラキスフェノール、2, 4, 6 - トリス( 4 - ヒドロキシフェニルメチル ) 1, 3 - ベンゼンジオール、2, 4', 4' - - メチリデントリスフェノール、4, 4', 4' - - ( 3 - メチル - 1 - プロパニル - 3 - イリデン ) トリスフェノール、2, 6 - ビス[ ( 4 - ヒドロキシ - 3 - フロロフェニル ) メチル ] - 4 - フルオロフェノール、2, 6 - ビス[ 4 - ヒドロキシ - 3 - フルオロフェニル ] メチル ] - 4 - フルオロフェノール、3, 6 - ビス[ ( 3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) 30  
メチル ] 1, 2 - ベンゼンジオール、4, 6 - ビス[ ( 3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) メチル ] 1, 3 - ベンゼンジオール、p - メチルカリックス[ 4 ] アレン、2, 2' - メチレンビス[ 6 - [ ( 2, 5 / 3, 6 - ジメチル - 4 / 2 - ヒドロキシフェニル ) メチル ] - 4 - メチルフェノール、2, 2' - メチレンビス[ 6 - [ ( 3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) メチル ] - 4 - メチルフェノール、4, 4', 4' - , 4' - - テトラキス[ ( 1 - メチルエチリデン ) ビス( 1, 4 - シクロヘキシリデン ) ] フェノール、6, 6' - メチレンビス[ 4 - ( 4 - ヒドロキシフェニルメチル ) - 1, 2, 3 - ベンゼントリオール、3, 3', 5, 5' - テトラキス[ ( 5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル ) メチル ] - [ ( 1, 1' - ビフェニル ) - 4, 4' - ジオール ] などのフェノール低核体等が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

本発明のレジスト下層膜材料における架橋剤の配合量は、ベースポリマー（全樹脂分）100部（質量部、以下同じ）に対して5～50部が好ましく、特に10～40部が好ましい。5部未満であるとレジスト上層膜又はレジスト中間層膜とミキシングを起こす場合があり、50部を超えると反射防止効果が低下したり、架橋後の膜にひび割れが入ることがある。

【 0 0 6 7 】

本発明のレジスト下層膜材料においては、熱などによる架橋反応を更に促進させるための酸発生剤を添加することができる。酸発生剤は熱分解によって酸を発生するものや、光照射によって酸を発生するものがあるが、いずれのものも添加することができる。

【 0 0 6 8 】

本発明のレジスト下層膜材料で使用される酸発生剤としては、

10

20

30

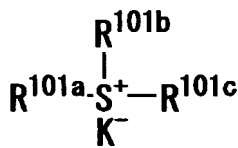
40

50

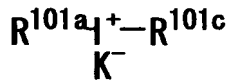
- i . 下記一般式 ( P 1 a - 1 )、( P 1 a - 2 )、( P 1 a - 3 )又は ( P 1 b ) のオニウム塩、
- ii . 下記一般式 ( P 2 ) のジアゾメタン誘導体、
- iii . 下記一般式 ( P 3 ) のグリオキシム誘導体、
- iv . 下記一般式 ( P 4 ) のビススルホン誘導体、
- v . 下記一般式 ( P 5 ) の N - ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、
- vi . - ケトスルホン酸誘導体、
- vii . ジスルホン誘導体、
- viii . ニトロベンジルスルホネート誘導体、
- ix . スルホン酸エステル誘導体
- 等が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

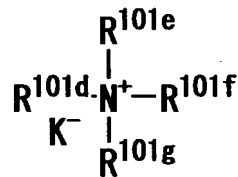
【 化 8 】



(P1a-1)



(P1a-2)



(P1a-3)

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

【 0 0 7 0 】

上記 $\text{R}^{101a}$ 、 $\text{R}^{101b}$ 、 $\text{R}^{101c}$ 、 $\text{R}^{101d}$ 、 $\text{R}^{101e}$ 、 $\text{R}^{101f}$ 、 $\text{R}^{101g}$ は互いに同一であっても異なってもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4 - メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2 - オキソシクロペンチル基、2 - オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2 - オキソプロピル基、2 - シクロペンチル - 2 - オキソエチル基、2 - シクロヘキシル - 2 - オキソエチル基、2 - ( 4 - メチルシクロヘキシル ) - 2 - オキソエチル基等を挙げることができる。オキソアルケニル基としては、2 - オキソ - 4 - シクロヘキセニル基、2 - オキソ - 4 - プロペニル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、p - メトキシフェニル基、m - メトキシフェニル基、o - メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p - tert - ブトキシフェニル基、m - tert - ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2 - メチルフェニル

10

20

30

40

50

基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキシアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。K<sup>-</sup>の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネート等が挙げられる。

10

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

20

30

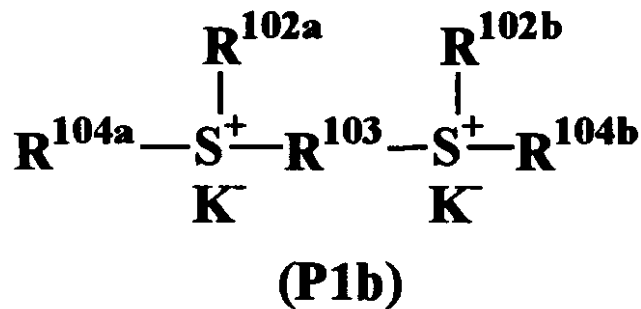
## 【0071】

(P1a-1)と(P1a-2)は光酸発生剤、熱酸発生剤の両方の効果があるが、(P1a-3)は熱酸発生剤として作用する。

## 【0072】

40

【化 9】



10

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

【0073】

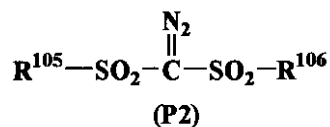
上記 $R^{102a}$ 、 $R^{102b}$ として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。 $R^{103}$ としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロペンチレン基、1,4-シクロオクチレン基、1,4-シクロヘキサジメチレン基等が挙げられる。 $R^{104a}$ 、 $R^{104b}$ としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。 $K^-$ は式(P1a-1)、(P1a-2)及び(P1a-3)で説明したものと同様のものを挙げる事ができる。

20

30

【0074】

【化10】



(式中、 $R^{105}$ 、 $R^{106}$ は炭素数1～12の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。)

40

【0075】

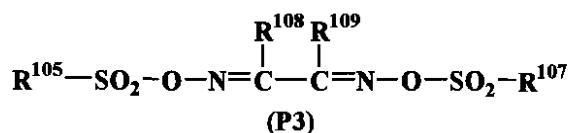
$R^{105}$ 、 $R^{106}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアル

50

コキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0076】

【化11】



10

(式中、 $\text{R}^{107}$ 、 $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ は炭素数1~12の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。 $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $\text{R}^{105}$ はP2式のものと同様である。)

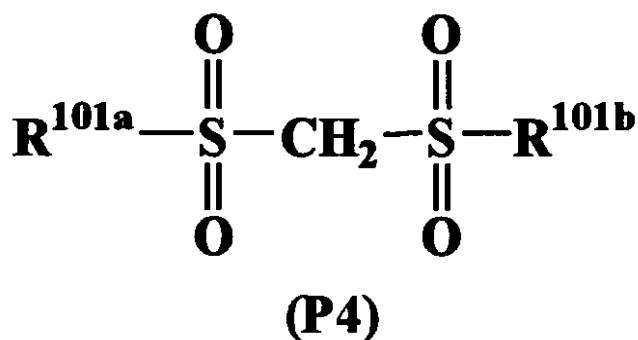
【0077】

$\text{R}^{107}$ 、 $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 $\text{R}^{105}$ 、 $\text{R}^{106}$ で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

20

【0078】

【化12】



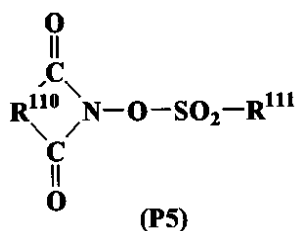
30

(式中、 $\text{R}^{101a}$ 、 $\text{R}^{101b}$ は前記と同様である。)

【0079】

【化13】

40



(式中、 $\text{R}^{110}$ は炭素数6~10のアリーレン基、炭素数1~6のアルキレン基又は炭素数2~6のアルケニレン基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1

50

～ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。R<sup>111</sup>は炭素数 1～8 の直鎖状、分岐状又は置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数 1～4 のアルキル基又はアルコキシ基；炭素数 1～4 のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基；炭素数 3～5 のヘテロ芳香族基；又は塩素原子、フッ素原子で置換されていてもよい。)

【0080】

ここで、R<sup>110</sup>のアリーレン基としては、1, 2 - フェニレン基、1, 8 - ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、フェニルエチレン基、ノルボルナン - 2, 3 - ジイル基等が、アルケニレン基としては、1, 2 - ビニレン基、1 - フェニル - 1, 2 - ビニレン基、5 - ノルボルナン - 2, 3 - ジイル基等が挙げられる。R<sup>111</sup>のアルキル基としては、R<sup>101a</sup>～R<sup>101c</sup>と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1 - プロペニル基、アリル基、1 - ブテニル基、3 - ブテニル基、イソプレニル基、1 - ペンテニル基、3 - ペンテニル基、4 - ペンテニル基、ジメチルアリル基、1 - ヘキセニル基、3 - ヘキセニル基、5 - ヘキセニル基、1 - ヘプテニル基、3 - ヘプテニル基、6 - ヘプテニル基、7 - オクテニル基等が、アルコシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

【0081】

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

【0082】

酸発生剤は、具体的には、オニウム塩としては、例えばトリフルオロメタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリエチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸ピリジニウム、カンファースルホン酸トリエチルアンモニウム、カンファースルホン酸ピリジニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラ n - ブチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラフェニルアンモニウム、p - トルエンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (p - tert - ブトキシフェニル) フェニルヨードニウム、p - トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p - トルエンスルホン酸 (p - tert - ブトキシフェニル) フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (p - tert - ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス (p - tert - ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p - tert - ブトキシフェニル) スルホニウム、p - トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸 (p - tert - ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、p - トルエンスルホン酸ビス (p - tert - ブトキシフェニル) フェニルスルホニウム、p - ト

10

20

30

40

50

ルエンズルホン酸トリス ( p - t e r t - ブトキシフェニル ) スルホニウム、ノナフルオロブタンズルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンズルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンズルホン酸トリメチルスルホニウム、p - トルエンズルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンズルホン酸シクロヘキシルメチル ( 2 - オキソシクロヘキシル ) スルホニウム、p - トルエンズルホン酸シクロヘキシルメチル ( 2 - オキソシクロヘキシル ) スルホニウム、トリフルオロメタンズルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p - トルエンズルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンズルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p - トルエンズルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンズルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンズルホン酸 ( 2 - ノルボニル ) メチル ( 2 - オキソシクロヘキシル ) スルホニウム、エチレンビス [ メチル ( 2 - オキソシクロペンチル ) スルホニウムトリフルオロメタンズルホナート ]、1, 2' - ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩を挙げることができる。

10

## 【 0 0 8 3 】

ジアゾメタン誘導体としては、ビス ( ベンゼンスルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( p - トルエンズルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( キシレンズルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( シクロヘキシルズルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( シクロペンチルスルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( n - ブチルスルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( イソブチルスルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( s e c - ブチルスルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( n - プロピルスルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( イソプロピルスルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( t e r t - ブチルスルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( n - アミルスルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( イソアミルスルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( s e c - アミルスルホニル ) ジアゾメタン、ビス ( t e r t - アミルスルホニル ) ジアゾメタン、1 - シクロヘキシルズルホニル - 1 - ( t e r t - ブチルスルホニル ) ジアゾメタン、1 - シクロヘキシルズルホニル - 1 - ( t e r t - アミルスルホニル ) ジアゾメタン、1 - t e r t - アミルスルホニル - 1 - ( t e r t - ブチルスルホニル ) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体を挙げることができる。

20

## 【 0 0 8 4 】

グリオキシム誘導体としては、ビス - O - ( p - トルエンズルホニル ) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - ( p - トルエンズルホニル ) - - ジフェニルグリオキシム、ビス - O - ( p - トルエンズルホニル ) - - ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス - O - ( p - トルエンズルホニル ) - 2, 3 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - O - ( p - トルエンズルホニル ) - 2 - メチル - 3, 4 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - O - ( n - ブタンズルホニル ) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - ( n - ブタンズルホニル ) - - ジフェニルグリオキシム、ビス - O - ( n - ブタンズルホニル ) - - ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス - O - ( n - ブタンズルホニル ) - 2, 3 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - O - ( n - ブタンズルホニル ) - 2 - メチル - 3, 4 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - O - ( メタンズルホニル ) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - ( トリフルオロメタンズルホニル ) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - ( 1, 1, 1 - トリフルオロエタンズルホニル ) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - ( t e r t - ブタンズルホニル ) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - ( パーフルオロオクタンズルホニル ) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - ( シクロヘキサンスルホニル ) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - ( ベンゼンスルホニル ) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - ( p - フルオロベンゼンスルホニル ) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - ( p - t e r t - ブチルベンゼンスルホニル ) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - ( キシレンズルホニル ) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - ( カンファースルホニル ) - - ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体を挙げることができる。

30

40

## 【 0 0 8 5 】

ビスルホン誘導体としては、ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチ

50

ルスルホニルメタン、ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス-p-トルエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体を挙げることができる。

【0086】

-ケトスルホン誘導体としては、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等の-ケトスルホン誘導体を挙げることができる。

ジスルホン誘導体としては、ジフェニルジスルホン誘導体、ジシクロヘキシルジスルホン誘導体等のジスルホン誘導体を挙げることができる。

10

【0087】

ニトロベンジルスルホネート誘導体としては、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体を挙げることができる。

【0088】

スルホン酸エステル誘導体としては、1,2,3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体を挙げることができる。

【0089】

N-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体としては、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-オクタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-クロロエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドp-トルエンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体が挙げられる。

20

30

40

【0090】

特に、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブト

50



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

ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、

ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、

ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、

N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等が好ましく用いられる。

【0091】

なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0092】

酸発生剤の添加量は、ベースポリマー100部に対して好ましくは0.1~50部、より好ましくは0.5~40部である。0.1部より少ないと酸発生量が少なく、架橋反応が不十分な場合があり、50部を超えるとレジスト上層膜又はレジスト中間層膜へ酸が移動することによるミキシング現象が起こる場合がある。

【0093】

更に、本発明のレジスト下層膜材料には、保存安定性を向上させるための塩基性化合物を配合することができる。

塩基性化合物としては、酸発生剤より微量に発生した酸が架橋反応を進行させるのを防ぐための、酸に対するクエンチャーの役割を果たす化合物が適している。

【0094】

このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0095】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジsec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシ

10

20

30

40

50

ルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N - ジメチルメチレンジアミン、N, N - ジメチルエチレンジアミン、N, N - ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ - n - プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ - n - ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ - s e c - ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N' - テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

10

## 【0096】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。

## 【0097】

芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N - メチルアニリン、N - エチルアニリン、N - プロピルアニリン、N, N - ジメチルアニリン、2 - メチルアニリン、3 - メチルアニリン、4 - メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2 - ニトロアニリン、3 - ニトロアニリン、4 - ニトロアニリン、2, 4 - ジニトロアニリン、2, 6 - ジニトロアニリン、3, 5 - ジニトロアニリン、N, N - ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p - トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H - ピロール、1 - メチルピロール、2, 4 - ジメチルピロール、2, 5 - ジメチルピロール、N - メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4 - メチルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2 - メチル - 1 - ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N - メチルピロリジン、ピロリジノン、N - メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4 - (1 - ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3 - メチル - 2 - フェニルピリジン、4 - t e r t - ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、プトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1 - メチル - 2 - ピリドン、4 - ピロリジノピリジン、1 - メチル - 4 - フェニルピリジン、2 - (1 - エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、プリダジン誘導体、プリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピベリジン誘導体、ピベラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H - インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3 - キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10 - フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

20

30

40

## 【0098】

更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3 - アミノピラジン - 2 - カ

50

ルボン酸、メトキシアラニン)等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として 3 - ピリジンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2 - ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4 - キノリンジオール、3 - インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、N, N - ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2' - イミノジエタノール、2 - アミノエタノール、3 - アミノ - 1 - プロパノール、4 - アミノ - 1 - ブタノール、4 - (2 - ヒドロキシエチル)モルホリン、2 - (2 - ヒドロキシエチル)ピリジン、1 - (2 - ヒドロキシエチル)ピペラジン、1 - [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、  
 10  
 ピペリジンエタノール、1 - (2 - ヒドロキシエチル)ピロリジン、1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - ピロリジノン、3 - ピペリジノ - 1, 2 - プロパンジオール、3 - ピロリジノ - 1, 2 - プロパンジオール、8 - ヒドロキシユロリジン、3 - クイヌクリジノール、3 - トロパノール、1 - メチル - 2 - ピロリジンエタノール、1 - アジリジンエタノール、N - (2 - ヒドロキシエチル)フタルイミド、N - (2 - ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。

【0099】

アミド誘導体としては、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、  
 20  
 プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。

【0100】

イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0101】

塩基性化合物の配合量は全ベースポリマー100部に対して0.001~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.001部より少ないと配合効果が少なく、2部を超えると熱で発生した酸を全てトラップして架橋しなくなる場合がある。

【0102】

本発明のレジスト下層膜材料において使用可能な有機溶剤としては、一般式(1)で表される基で置換された繰り返し単位を有するノボラック樹脂、酸発生剤、架橋剤、その他添加剤等が溶解するものであれば特に制限はない。その具体例を列挙すると、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メチルエーテルアセテート、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  
 30  
 40  
 エステル類等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を混合使用できるが、これらに限定されるものではない。

【0103】

本発明のレジスト下層膜材料においては、これら有機溶剤の中でもジエチレングリコールジメチルエーテルや1 - エトキシ - 2 - プロパノール、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル及びこれらの混合溶剤が好ましく使用される。

【0104】

有機溶剤の配合量は、全ベースポリマー100部に対して100~10,000部が好ましく、特に100~5,000部とすることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0105】

また、本発明は、リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、本発明のレジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を基板上に形成し、該下層膜の上にフォトレジスト組成物のレジスト上層膜を形成して2層レジスト膜を形成し、該2層レジスト膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像してレジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該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をエッチングし、さらに、少なくともパターンが形成されたレジスト下層膜をマスクにして基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法を提供する。

## 【0106】

このような2層レジストプロセスについて、図6を参照して説明する。

本発明のレジスト下層膜12は、フォトレジストと同様にスピコート法などで基板11上に形成することが可能である。スピコート法などでレジスト下層膜12を形成した後、有機溶剤を蒸発させ、レジスト上層膜13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することが望ましい。ベーク温度は80～300の範囲内で、10～300秒の範囲内が好ましく用いられる。なお、このレジスト下層膜12の厚さは適宜選定されるが、30～20,000nm、特に50～15,000nmとすることが好ましい。レジスト下層膜12を形成した後、その上に珪素含有レジスト層(レジスト上層膜13)を形成する(図6(a)参照)。

## 【0107】

この場合、このレジスト上層膜13を形成するためのフォトレジスト組成物としては公知のものを使用することができる。

2層レジストプロセス用の珪素含有レジストとしては、酸素ガスエッチング耐性の点から、ベースポリマーとしてポリシルセスキオキサン誘導体又はビニルシラン誘導體等の珪素原子含有ポリマーを使用し、更に有機溶剤、酸発生剤、必要により塩基性化合物等を含むポジ型等のフォトレジスト組成物が使用される。なお、珪素原子含有ポリマーとしては、この種のレジスト組成物に用いられる公知のポリマーを使用することができる。

## 【0108】

上記フォトレジスト組成物によりレジスト上層膜13を形成する場合、前記レジスト下層膜12を形成する場合と同様に、スピコート法が好ましく用いられる。レジスト上層膜13をスピコート法などで形成後、プリベークを行うが、80～180で、10～300秒の範囲で行うのが好ましい。その後、常法に従い、2層レジスト膜のパターン回路領域15の露光を行い(図6(b)参照)、ポストエクスポジューアベーク(PEB)、現像を行い、レジストパターンを得る(図6(c)参照)。

なお、レジスト上層膜13の厚さは特に制限されないが、30～500nm、特に50～400nmが好ましい。

現像は、アルカリ水溶液を用いたパドル法、ディップ法などが用いられ、特にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38質量%水溶液を用いたパドル法が好ましく用いられ、室温で10秒～300秒の範囲で行われ、その後純水でリンスし、スピンドライあるいは窒素ブロー等によって乾燥される。

## 【0109】

次に、得られたレジストパターンをマスクにしてエッチングを行う。

2層レジストプロセスにおけるレジスト下層膜12のエッチングは酸素ガスを主体とするドライエッチングなどでエッチングを行う(図6(d)参照)。酸素ガスを主体とするドライエッチングの場合、酸素ガスに加えて、He、Arなどの不活性ガスや、CO、CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>ガスを加えることも可能である。特に後者のガスはパターン側壁のアンダーカット防止のための側壁保護のために用いられる。

## 【0110】

次の基板11のエッチングも、常法によって行うことができ、例えば基板がSiO<sub>2</sub>、SiNであればフロン系ガスを主体としたエッチング、ポリシリコン(p-Si)やAl

10

20

30

40

50

、Wでは塩素系、臭素系ガスを主体としたエッチングを行う（図6（e））。

基板加工をフロン系ガスでエッチングした場合、2層レジストプロセスの珪素含有レジストは基板加工と同時に剥離される。

塩素系、臭素系ガスで基板をエッチングした場合は、珪素含有レジストの剥離は基板加工後にフロン系ガスによるドライエッチング剥離を別途行う必要がある。

本発明のレジスト下層膜は、これら基板のエッチング時のエッチング耐性に優れる特徴がある。

#### 【0111】

なお、図6に示すように基板11は、被加工層11bとベース層11aとで構成されて良い。基板11のベース層11aとしては、特に限定されるものではなく、Si、アモルファスシリコン（-Si）、p-Si、SiO<sub>2</sub>、SiN、SiON、W、TiN、Al等で被加工層11bと異なる材質のものが用いられても良い。被加工層11bとしては、Si、SiO<sub>2</sub>、SiON、SiN、p-Si、-Si、W、W-Si、Al、Cu、Al-Si等および種々の低誘電膜及びそのエッチング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。

#### 【0112】

さらに、本発明は、リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、本発明のレジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を基板上に形成し、該下層膜の上に珪素原子を含有するレジスト中間層膜を形成し、該中間層膜の上にフォトレジスト組成物のレジスト上層膜を形成して3層レジスト膜を形成し、該レジスト3層膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像してレジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該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中間層膜をエッチングし、少なくともパターンが形成されたレジスト中間層膜をマスクにしてレジスト下層膜をエッチングし、さらに、少なくともパターンが形成されたレジスト下層膜をマスクにして基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法を提供する。

#### 【0113】

このような3層レジストプロセスについて、図7を参照して説明する。

まず、前述の2層レジストプロセスと同様の方法により、基板上にレジスト下層膜22を形成する。

次に、3層レジストプロセスの場合はその上に珪素含有のレジスト中間層膜24、更にその上に珪素を含まない単層レジスト層（レジスト上層膜23）を形成する（図7（a）参照）。

#### 【0114】

この場合、このレジスト上層膜を形成するためのフォトレジスト組成物としては公知のものを使用することができる。

3層レジストプロセス用の珪素含有のレジスト中間層膜24としてはシルセスキオキサンベースのものが好ましく用いられる。このレジスト中間層膜24に反射防止膜として効果を持たせることによって、基板反射を抑えることができる。特に波長193nm露光用としては、レジスト下層膜として芳香族基を多く含み基板エッチング時のエッチング耐性が高い材料を用いると、k値が高くなり基板反射率が高くなるが、レジスト中間層膜で反射を抑えることによって基板反射率を例えば0.5%以下にすることができる。反射防止効果があるレジスト中間層膜としては、波長248nm、波長157nm露光用としてはアントラセン、波長193nm露光用としてはフェニル基または珪素-珪素結合を有し、酸あるいは熱で架橋するシルセスキオキサンが好ましく用いられる。

3層レジストプロセスにおけるレジスト上層膜23は、ポジ型でもネガ型でもどちらでも良く、通常用いられている単層レジストと同じものを用いることができる。

#### 【0115】

レジスト中間層膜24、レジスト上層膜23を形成する場合、前記レジスト下層膜を形成する場合と同様に、スピンコート法が好ましく用いられる。また、Chemical

10

20

30

40

50

Vapour Deposition (CVD) 法で形成したレジスト中間層膜をもちいることもできる。反射防止膜としての効果があるレジスト中間層膜はSiON膜等が知られている。尚、CVD法よりスピコート法によるレジスト中間層膜の形成の方がコスト的なメリットがある。

その後常法に従い、3層レジスト膜のパターン回路領域25の露光を行い(図7(b)参照)、ポストエクスポージャーベーク(PEB)、現像を行い、レジスト上層膜にレジストパターンを得る(図7(c)参照)。

#### 【0116】

次に、得られたレジストパターンをマスクにしてエッチングを行う。

3層レジストプロセスにおけるレジスト中間層膜24のエッチングは、フロン系のガス等を用いて行き、レジストパターンをマスクにしてレジスト中間層膜24の加工を行う(図7(d)参照)。次いで前記2層レジストプロセスと同様の酸素ガスを主体とするドライエッチングなどを行い、レジスト中間層膜24に転写されたパターンをマスクにしてレジスト下層膜22の加工を行う(図7(e)参照)。

#### 【0117】

次の基板21のエッチングも、常法によって行うことができ、例えば基板がSiO<sub>2</sub>、SiNであればフロン系ガスを主体としたエッチング、ポリシリコン(p-Si)やAl、Wでは塩素系、臭素系ガスを主体としたエッチングを行う(図7(f)参照)。

基板加工をフロン系ガスでエッチングした場合、3層レジストプロセスの珪素含有のレジスト中間層膜24は基板加工と同時に剥離される。

塩素系、臭素系ガスで基板をエッチングした場合は、珪素含有のレジスト中間層膜24の剥離は基板加工後にフロン系ガスによるドライエッチング剥離を別途行う必要がある。

本発明のレジスト下層膜は、これら基板のエッチング時のエッチング耐性に優れる特徴がある。

#### 【0118】

なお、図7に示すように基板21は、被加工層21bとベース層21aとで構成されて良い。基板21の被加工層21bとベース層21aとしては、2層レジストプロセスで説明したものと同様のものが挙げられる。

#### 【実施例】

#### 【0119】

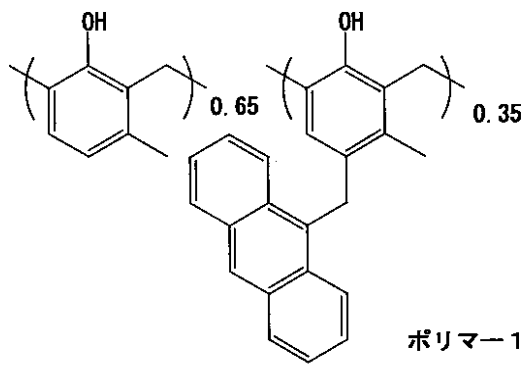
以下、合成例、実施例、比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの記載によって限定されるものではない。

(合成例1)

300mLのフラスコにm-クレゾール120g、37%ホルマリン水溶液54g、シュウ酸3gを加え、攪拌しながら100で24時間攪拌させた。反応後メチルイソブチルケトン300mLに溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去し、溶媒を減圧除去し150、2mmHgまで減圧し水分、未反応モノマーを除いた。

300mLのフラスコに合成したノボラック樹脂120g、9-アントラセンメタノール41gをTHF(テトラヒドロフラン)溶媒に溶解させ、トシル酸0.5gを加え、80で24時間攪拌させた。水洗により触媒と金属不純物を除去し、THFを減圧除去することによって、155gの下記ポリマー1を得た。

## 【化14】



10

## 【0120】

GPCにより分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)を求め、<sup>1</sup>H-NMR分析によりポリマー1中のアントラセンメチル基の比率を以下のように求めた。

ポリマー1；m-クレゾール：p-アントラセンメチル-m-クレゾール(モル比)

$$= 0.65 : 0.35$$

$$\text{分子量(Mw)} = 6,000$$

$$\text{分散度(Mw/Mn)} = 2.70$$

20

## 【0121】

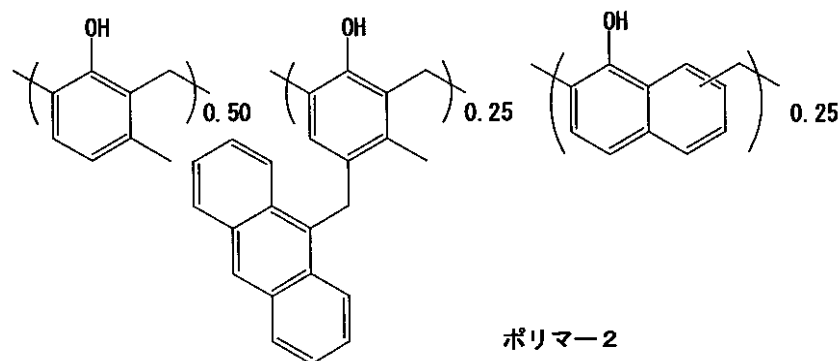
(合成例2)

300mLのフラスコにm-クレゾール100g、1-ナフトール38g、37%ホルマリン水溶液54g、シュウ酸3gを加え、撹拌しながら100℃で24時間撹拌させた。反応後メチルイソブチルケトン300mLに溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去し、溶媒を減圧除去し150℃、2mmHgまで減圧し水分、未反応モノマーを除いた。

300mLのフラスコに合成したノボラック樹脂132g、9-アントラセンメタノール46gをTHF溶媒に溶解させ、トシル酸0.5gを加え、80℃で24時間撹拌させた。水洗により触媒と金属不純物を除去し、THFを減圧除去することによって、166gの下記ポリマー2を得た。

30

## 【化15】



40

## 【0122】

GPCにより分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)を求め、<sup>1</sup>H-NMR分析によりポリマー2中のアントラセンメチル基の比率を以下のように求めた。

ポリマー2；m-クレゾール：p-アントラセンメチル-m-クレゾール：1-ナフトール(モル比) = 0.50 : 0.25 : 0.25

$$\text{分子量(Mw)} = 7,500$$

50

分散度 (Mw / Mn) = 3.20

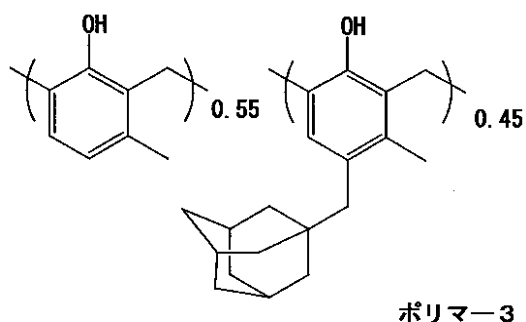
【0123】

(合成例3)

300 mLのフラスコにm-クレゾール120 g、37%ホルマリン水溶液54 g、シュウ酸3 gを加え、撹拌しながら100 で24時間撹拌させた。反応後メチルイソブチルケトン300 mLに溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去し、溶媒を減圧除去し150 、2 mmHgまで減圧し水分、未反応モノマーを除いた。

300 mLのフラスコに合成したノボラック樹脂120 g、1-アダマンタンメタノール52 gをTHF溶媒に溶解させ、トシル酸0.5 gを加え、80 で24時間撹拌させた。水洗により触媒と金属不純物を除去し、THFを減圧除去することによって、161 gの下記ポリマー3を得た。

【化16】



【0124】

GPCにより分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)を求め、<sup>1</sup>H-NMR分析によりポリマー3中のアダマンタンメチル基の比率を以下のように求めた。

ポリマー3 ; m-クレゾール : p-アダマンタンメチル-m-クレゾール (モル比)

= 0.55 : 0.45

分子量 (Mw) = 6,900

分散度 (Mw / Mn) = 2.90

【0125】

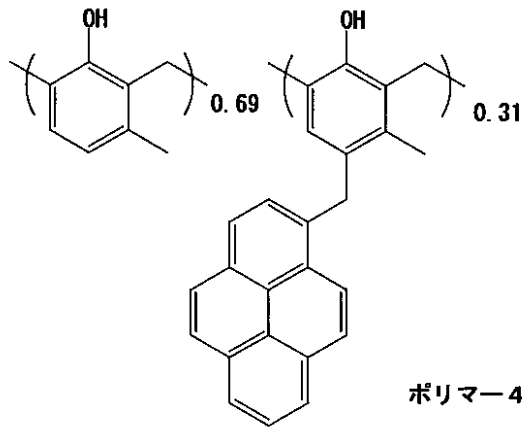
(合成例4)

300 mLのフラスコにm-クレゾール120 g、37%ホルマリン水溶液54 g、シュウ酸3 gを加え、撹拌しながら100 で24時間撹拌させた。反応後メチルイソブチルケトン300 mLに溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去し、溶媒を減圧除去し150 、2 mmHgまで減圧し水分、未反応モノマーを除いた。

300 mLのフラスコに合成したノボラック樹脂120 g、1-ピレンメタノール62 gをTHF溶媒に溶解させ、トシル酸0.5 gを加え、80 で24時間撹拌させた。水洗により触媒と金属不純物を除去し、THFを減圧除去することによって、155 gの下記ポリマー4を得た。



## 【化 17】



10

## 【0126】

得られた重合体を<sup>1</sup>H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

ポリマー4；m-クレゾール：p-ピレンメチル-m-クレゾール（モル比）

= 0.69 : 0.31

分子量（Mw）= 6,900

分散度（Mw/Mn）= 2.80

20

## 【0127】

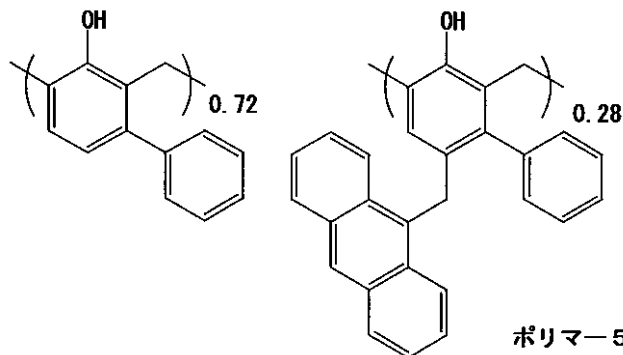
（合成例5）

300 mLのフラスコにm-フェニルフェノール170 g、37%ホルマリン水溶液54 g、シュウ酸3 gを加え、攪拌しながら100 で24時間攪拌させた。反応後メチルイソブチルケトン300 mLに溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去し、溶媒を減圧除去し150、2 mmHgまで減圧し水分、未反応モノマーを除いた。

300 mLのフラスコに合成したノボラック樹脂186 g、9-アントラセンメタノール41 gをTHF溶媒に溶解させ、トシル酸0.5 gを加え、80 で24時間攪拌させた。水洗により触媒と金属不純物を除去し、THFを減圧除去することによって、211 gの下記ポリマー5を得た。

30

## 【化 18】



40

## 【0128】

GPCにより分子量（Mw）、分散度（Mw/Mn）を求め、<sup>1</sup>H-NMR分析によりポリマー5中のアントラセンメチル基の比率を以下のように求めた。

ポリマー5；m-フェニルフェノール：p-アントラセンメチル-m-フェニルフェノール（モル比）= 0.72 : 0.28

分子量（Mw）= 3,500

50

分散度 (Mw / Mn) = 2.20

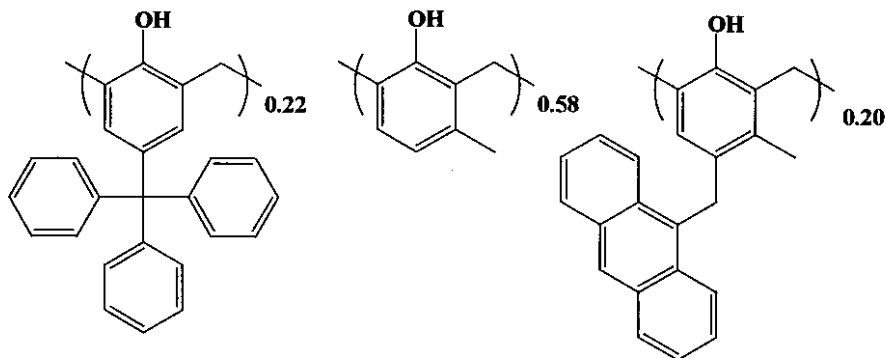
【0129】

(合成例6)

300 mLのフラスコに4-トリチルフェノール85 g、m-クレゾール160 g、37%ホルマリン水溶液54 g、シュウ酸3 gを加え、攪拌しながら100 で24時間攪拌させた。反応後メチルイソブチルケトン300 mLに溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去し、溶媒を減圧除去し150 、2 mmHgまで減圧し水分、未反応モノマーを除いた。

300 mLのフラスコに合成したノボラック樹脂205 g、9-アントラセンメタノール41 gをTHF溶媒に溶解させ、トシル酸0.5 gを加え、80 で24時間攪拌させた。水洗により触媒と金属不純物を除去し、THFを減圧除去することによって、228 gの下記ポリマー6を得た。

【化19】



ポリマー6

【0130】

GPCにより分子量(Mw)、分散度(Mw/Mn)を求め、<sup>1</sup>H-NMR分析によりポリマー6中のアントラセンメチル基の比率を以下のように求めた。

ポリマー6；4-トリチルフェノール：m-クレゾール：p-アントラセンメチル-m-クレゾール(モル比) = 0.22 : 0.58 : 0.20

分子量(Mw) = 4,500

分散度(Mw/Mn) = 4.60

【0131】

(比較合成例1)

500 mLのフラスコに4-ヒドロキシシスチレン82 g、2-メタクリル酸 1-アントラセンメチル85 g、溶媒としてトルエンを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70 まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)を4.1 g加え、80 まで昇温後、24時間反応させた。この反応溶液を1/2まで濃縮し、メタノール300 mL、水50 mLの混合溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、60 で減圧乾燥し、白色重合体(比較ポリマー1)133 gを得た。

【0132】

得られた重合体を<sup>1</sup>H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

比較ポリマー1；4-ヒドロキシシスチレン：2-メタクリル酸 1-アントラセンメチル(モル比) = 56 : 44

分子量(Mw) = 14400

分散度(Mw/Mn) = 1.77

【0133】

10

20

30

40

50

(比較合成例2)

m-クレゾールノボラック樹脂を合成して、比較ポリマー2とした。

比較ポリマー2；分子量(Mw) = 8,800

分散度(Mw/Mn) = 4.5

【0134】

(比較合成例3)

ポリヒドロキシスチレンを合成して、比較ポリマー3とした。

比較ポリマー3；分子量(Mw) = 9,200

分散度(Mw/Mn) = 1.05

【0135】

(実施例、比較例)

[レジスト下層膜材料、レジスト中間層膜材料の調製]

上記の合成例1~6で示されるノボラック樹脂、比較合成例1~3で示される重合体、珪素含有中間層用ポリマー、AG1,2で示される酸発生剤、CR1で示される架橋剤、FC-430(住友スリーエム社製)0.1質量%を含む有機溶剤中に表1に示す割合で溶解させ、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レジスト下層膜材料(実施例1~7、比較例1~3)、レジスト中間層膜材料(SOG1,2)の溶液をそれぞれ調製した。

【0136】

表1中の各組成は次の通りである。

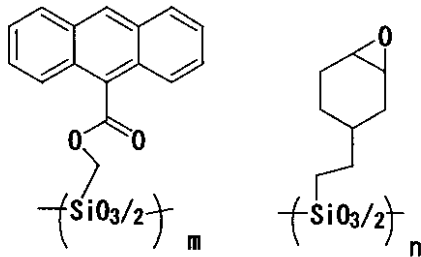
ポリマー1~6： 合成例1~6より

比較ポリマー1~3： 比較合成例1~3より

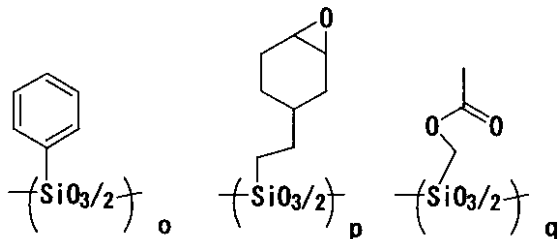
珪素含有中間層用ポリマー：

KrF珪素含有中間層ポリマー1(モル比(m:n) = 0.3:0.7、分子量(Mw) = 2,500)、ArF珪素含有中間層ポリマー1(モル比(o:p:q) = 0.2:0.5:0.3、分子量(Mw) = 3,400)(下記構造式参照)

【化20】



KrF珪素含有中間層ポリマー1



ArF珪素含有中間層ポリマー1

酸発生剤： AG1,2(下記構造式参照)

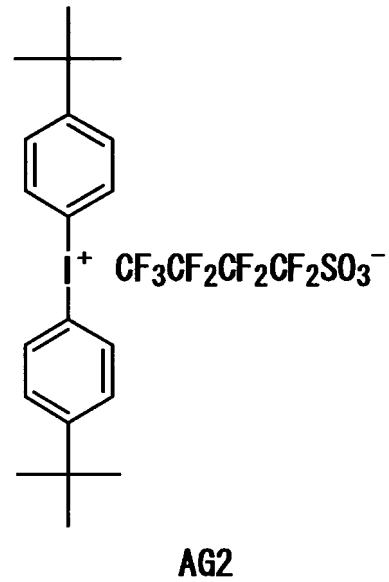
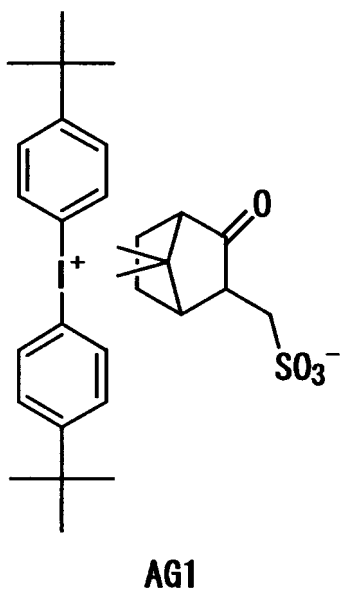
10

20

30

40

## 【化 2 1】

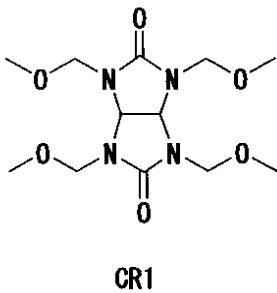


10

20

架橋剤： CR1（下記構造式参照）

## 【化 2 2】



30

有機溶剤： 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）

## 【0137】

このように調製したレジスト下層膜材料（実施例 1～7、比較例 1～3）又はレジスト中間層膜材料（SOG 1, 2）の溶液をシリコン基板上に塗布して、200℃で60秒間バークして膜厚300nmのレジスト下層膜又は膜厚100nmのレジスト中間層膜をそれぞれ形成した。

レジスト下層膜とレジスト中間層膜を形成後、J. A. ウーラム社の入射角度可変の分光エリプソメーター（VASE）で波長248nm、193nm、157nmにおけるレジスト下層膜、レジスト中間層膜の屈折率（ $n$ ,  $k$ ）を求め、その結果を表1に示した。

40

## 【0138】

【表 1】

レジスト 下層膜材料	ポリマー (質量部)	架橋剤 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	有機溶剤 (質量部)	屈折率(248nm)		屈折率(193nm)		屈折率(157nm)	
					n値	k値	n値	k値	n値	k値
実施例1	ポリマー1 (28.0)	CR1 (10)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.89	0.30	1.52	0.60	1.52	0.29
実施例2	ポリマー2 (28.0)	CR1 (10)	AG1 (1)	PGMEA (100)	2.01	0.40	1.50	0.58	1.51	0.26
実施例3	ポリマー3 (28.0)	CR1 (10)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.71	0.03	1.55	0.41	1.55	0.12
実施例4	ポリマー4 (28.0)	CR1 (10)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.92	0.23	1.51	0.55	1.51	0.30
実施例5	ポリマー5 (28.0)	CR1 (10)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.95	0.21	1.50	0.58	1.59	0.21
実施例6	ポリマー6 (28.0)	CR1 (10)	AG1 (1)	PGMEA (100)	2.10	0.30	1.45	0.42	1.48	0.30
実施例7	ポリマー1 (28.0)	CR1 (10)	AG2 (1)	PGMEA (100)	1.89	0.31	1.53	0.58	1.52	0.28
SOG1	KrF珪素含有 中間層 ポリマー1 (20)	CR1 (5)	AG2 (1)	PGMEA (1000)	1.78	0.15	1.53	0.28	1.50	0.22
SOG2	ArF珪素含有 中間層 ポリマー1 (20)	—	AG2 (1)	PGMEA (1000)	1.60	0.01	1.53	0.15	1.56	0.07
比較例1	比較ポリマー1 (28.0)	—	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.75	0.42	1.38	0.57	1.44	0.22
比較例2	比較ポリマー2 (28.0)	CR1 (10)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.96	0.03	1.28	0.62	1.36	0.13
比較例3	比較ポリマー3 (28.0)	CR1 (10)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.80	0.01	1.62	0.58	1.45	0.08

## 【0139】

表1に示されるように、実施例1～7では、一般式(1)で表される各置換基をノボラック樹脂にペンダントしているのので、各波長で、n値、k値を変化させることができることが判る。

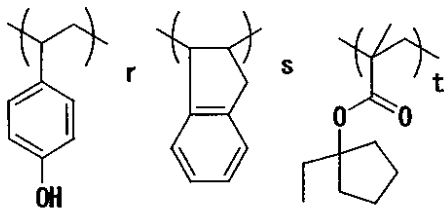
## 【0140】

[レジスト上層膜材料の調製]

レジスト上層膜のベース樹脂として下記重合体(KrF単層レジストポリマー1, ArF単層レジストポリマー1)を準備した。

## 【0141】

## 【化23】



KrF単層レジストポリマー1

KrF単層レジストポリマー1は、上に示される繰り返し単位r, s, tからなる重合体である。この重合体のモル比及び分子量(Mw)を以下に示す。

10

20

30

40

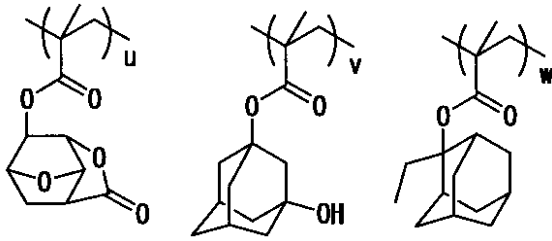
50

モル比  $r : s : t = 0.70 : 0.10 : 0.20$

分子量 (Mw) = 9,300

【0142】

【化24】



10

### ArF単層レジストポリマー1

【0143】

ArF単層レジストポリマー1は、上に示される繰り返し単位  $u$  ,  $v$  ,  $w$  からなる重合体である。この重合体のモル比及び分子量 (Mw) を以下に示す。

モル比  $u : v : w = 0.40 : 0.30 : 0.30$

分子量 (Mw) = 7,800

20

【0144】

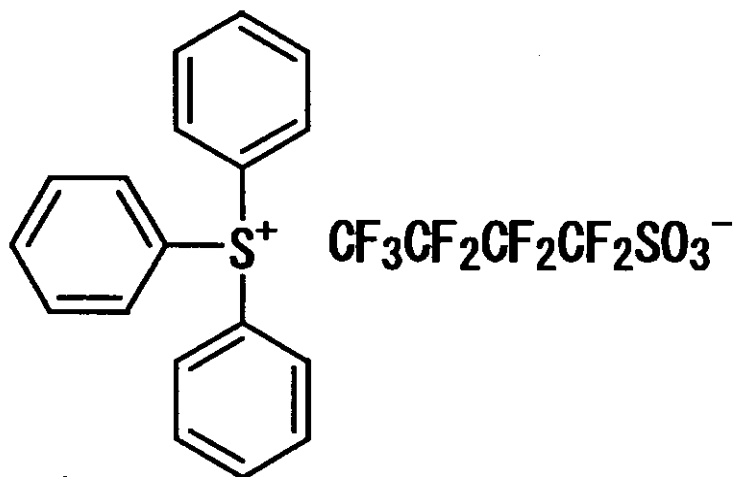
上記準備した重合体 (KrF単層レジストポリマー1, ArF単層レジストポリマー1)、酸発生剤 (PAG1)、塩基添加剤 (TMMEA)、有機溶剤 (PGMEA) を表2に示す割合で用い、KrF用, ArF用レジスト上層膜材料の溶液を調製した。

【0145】

表2中の各組成は次の通りである。

酸発生剤: PAG1 (下記構造式参照)

【化25】



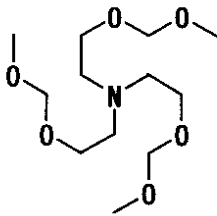
30

### PAG1

40

塩基添加剤: TMMEA (下記構造式参照)

## 【化 2 6】



TMMEA

10

有機溶剤： 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 4 6】

## 【表 2】

レジスト上層膜材料	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基性化合物 (質量部)	有機溶剤 (質量部)
KrF用 レジスト上層膜材料	KrF単層レジスト ポリマー1 (100)	PAG1 (4.0)	TMMEA (0.3)	PGMEA (1,200)
ArF用 レジスト上層膜材料	ArF単層レジスト ポリマー1 (100)	PAG1 (2.2)	TMMEA (0.3)	PGMEA (1,200)

20

## 【 0 1 4 7】

[パターン形状の観察]

(1) レジストパターン形状の観察

1) KrF露光

上記調製したレジスト下層膜材料(実施例1, 2, 4, 5, 6, 7、比較例1~3)の溶液を膜厚300nmのSiO<sub>2</sub>を有する基板上に塗布して、220℃で90秒間バークして膜厚300nmのレジスト下層膜を形成した。次いで、その上に、上記調製したレジスト中間層膜材料(SOG1)の溶液SOG1を塗布して200℃で60秒間バークして膜厚130nmのレジスト中間層膜を形成した。次いで、上記調製したKrF用レジスト上層膜材料の溶液を塗布し、120℃で60秒間バークして膜厚200nmのレジスト上層膜を形成した。

30

次いで、KrF露光装置(ニコン社製; S203B、NA0.68、0.75、2/3輪体照明、Crマスク)で露光し、120℃で60秒間バーク(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60秒間現像し、0.15μmL/S(ラインアンドスペース)のポジ型のレジストパターンを得た。この得られたレジストパターン形状を日立製作所製電子顕微鏡(S-4700)にて観察した結果を表3に示す。

40

## 【 0 1 4 8】

2) ArF露光

上記調製したレジスト下層膜材料(実施例1~7、比較例1~3)の溶液を膜厚300nmのSiO<sub>2</sub>膜を有する基板上に塗布して、200℃で60秒間バークして膜厚300nmのレジスト下層膜を形成した。次いで、その上に上記調製したレジスト中間層膜材料(SOG2)の溶液を塗布して200℃で60秒間バークして膜厚100nmのレジスト中間層膜を形成した。次いで、上記調製したArF用レジスト上層膜材料の溶液を塗布し、130℃で60秒間バークして膜厚200nmのレジスト上層膜を形成した。次いで、ArF露光装置(ニコン社製; S305B、NA0.68、0.85、2/3輪体照明

50

、Crマスク)で露光し、110 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60秒間現像し、0.12 $\mu$ m L/Sのポジ型のパターンを得た。この得られたレジストパターン形状を日立製作所製電子顕微鏡(S-4700)にて観察した結果を表4に示す。

【0149】

(2) レジスト中間層膜に転写されたパターン形状の観察

次に、上記レジストパターン形状の観察で用いたのと同様の材料及び方法を用いてレジストパターンを形成後、得られたレジストパターンをレジスト中間層膜に下記条件で転写した。

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力	40.0 Pa
RFパワー	1,000 W
ギャップ	9 mm
CHF <sub>3</sub> ガス流量	20 ml/min
CF <sub>4</sub> ガス流量	60 ml/min
Arガス流量	200 ml/min
時間	30 sec

10

【0150】

この得られたパターン形状を日立製作所製電子顕微鏡(S-4700)にて観察した結果を表3, 4に示す。

20

【0151】

(3) レジスト下層膜に転写されたパターン形状の観察

次に、上記レジスト中間層膜に転写されたパターン形状の観察で用いたのと同様の材料及び方法を用いて、レジストパターンをレジスト中間層膜に転写して、得られたパターンを、下記酸素ガスを主体とするエッチングでレジスト下層膜に転写した。

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力	450 mTorr
RFパワー	600 W
Arガス流量	40 sccm
O <sub>2</sub> ガス流量	60 sccm
ギャップ	9 mm
時間	20 sec

30

【0152】

この得られたパターン形状を日立製作所製電子顕微鏡(S-4700)にて観察した結果を表3, 4に示す。

【0153】

(4) 基板に形成したパターン形状の観察

次に、上記レジスト下層膜に転写されたパターン形状の観察で用いたのと同様の材料及び方法を用いて、パターンが形成されたレジスト下層膜をマスクとして、東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、CHF<sub>3</sub>/CF<sub>4</sub>系ガスで基板をエッチングした。

40

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力	40.0 Pa
RFパワー	1,300 W
ギャップ	9 mm
CHF <sub>3</sub> ガス流量	30 ml/min
CF <sub>4</sub> ガス流量	30 ml/min
Arガス流量	100 ml/min
時間	60 sec

【0154】

50



この得られたパターン形状を日立製作所製電子顕微鏡（S - 4700）にて観察した結果を表3，4に示す。

【0155】

【表3】

レジスト 下層膜材料	レジスト 上層膜材料	現像後 レジストパターン 形状	レジスト中間層膜 転写エッチング後 パターン形状	レジスト下層膜 転写エッチング後 パターン形状	基板 転写エッチング後 パターン形状
実施例1	KrF用 レジスト 上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例2	KrF用 レジスト 上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例4	KrF用 レジスト 上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例5	KrF用 レジスト 上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例6	KrF用 レジスト 上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例7	KrF用 レジスト 上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
比較例1	KrF用 レジスト 上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	テーパ形状と膜減り
比較例2	KrF用 レジスト 上層膜材料	低在波発生による パターン倒れ	—	—	—
比較例3	KrF用 レジスト 上層膜材料	低在波発生による パターン倒れ	—	—	—

10

20

30

【0156】

【表 4】

レジスト 下層膜材料	レジスト 上層膜材料	現像後 レジストパターン 形状	レジスト中間層膜 転写エッチング後 パターン形状	レジスト下層膜 転写エッチング後 パターン形状	基板 転写エッチング後 パターン形状
実施例1	ArF用 レジスト 上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例2	ArF用 レジスト 上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例3	ArF用 レジスト 上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例4	ArF用 レジスト 上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例5	ArF用 レジスト 上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例6	ArF用 レジスト 上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例7	ArF用 レジスト 上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
比較例1	ArF用 レジスト 上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	テーパー形状と膜 減り
比較例2	ArF用 レジスト 上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	テーパー形状
比較例3	ArF用 レジスト 上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	テーパー形状

## 【0157】

表3、表4に示されているように、実施例1～7のレジスト下層膜材料では、現像後のレジストパターン形状、レジスト中間層膜に転写されたパターン形状、レジスト下層膜に転写されたパターン形状、ならびに基板に転写されたパターン形状のいずれもが良好であり、アスペクト比の高いパターンが形成可能であることが判る。

## 【0158】

[ドライエッチング耐性評価]

ドライエッチング耐性の試験では、上記のように調製したレジスト下層膜材料(実施例1～7、比較例1～3)の溶液をシリコン基板上に塗布し、200℃で60秒間バークして膜厚300nmのレジスト下層膜を形成した。これを以下のような2系統の条件で評価した。

(1) CHF<sub>3</sub>/CF<sub>4</sub>系ガスでのエッチング試験

東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後のレジスト下層膜の膜厚差を測定した。

エッチング条件は前記基板に形成したパターン形状の観察の時の条件と同様である。

この結果を表5に示した。

## 【0159】

10

20

30

40

【表 5】

レジスト下層膜材料	CHF <sub>3</sub> /CF <sub>4</sub> 系ガス エッチング速度 (nm/min)
実施例1	92
実施例2	90
実施例3	98
実施例4	99
実施例5	99
実施例6	70
実施例7	85
比較例1	144
比較例2	120
比較例3	129

10

## 【0160】

(2) Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>系ガスでのエッチング試験

日電アネルバ株式会社製ドライエッチング装置 L-507D-L を用い、エッチング前  
後のレジスト下層膜の膜厚差を求めた。

20

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力	40.0 Pa
RF パワー	300 W
ギャップ	9 mm
Cl <sub>2</sub> ガス流量	30 ml/min
BCl <sub>3</sub> ガス流量	30 ml/min
CHF <sub>3</sub> ガス流量	100 ml/min
O <sub>2</sub> ガス流量	2 ml/min
時間	60 sec

30

この結果を表 6 に示した。

## 【0161】

【表 6】

レジスト下層膜材料	Cl <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> 系ガス エッチング速度 (nm/min)
実施例1	112
実施例2	105
実施例3	118
実施例4	116
実施例5	119
実施例6	80
実施例7	93
比較例1	166
比較例2	132
比較例3	140

40

## 【0162】

50

表5, 6に示されるように、実施例1~7では、 $\text{CHF}_3/\text{CF}_4$ 系ガスでのエッチングおよび $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3$ 系ガスでのエッチングの速度は、比較例1~3と比較して遅い。したがって、実施例1~7のレジスト下層膜は、基板エッチング時のエッチング耐性に非常に優れたものであることが判る。

【0163】

尚、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。

【図面の簡単な説明】

【0164】

【図1】2層レジストプロセスにおけるレジスト下層膜の屈折率 $k$ 値を0.3で固定し、屈折率 $n$ 値を1.0~2.0の範囲で変化させた時の、レジスト下層膜の膜厚と基板反射率の関係を示すグラフである(露光波長を193nm、レジスト上層膜の $n$ 値は1.74、 $k$ 値は0.02としている)。

【図2】2層レジストプロセスにおけるレジスト下層膜の屈折率 $n$ 値を1.5で固定し、 $k$ 値を0~0.8の範囲で変化させた時の、レジスト下層膜の膜厚と基板反射率の関係を示すグラフである(露光波長を193nm、レジスト上層膜の $n$ 値は1.74、 $k$ 値は0.02としている)。

【図3】3層レジストプロセスにおけるレジスト下層膜の屈折率 $n$ 値を1.5、 $k$ 値を0.6、膜厚を500nmで固定し、レジスト中間層膜の $n$ 値を1.5とし、 $k$ 値を0~0.4の範囲、膜厚を0~400nmの範囲で変化させた時の、基板反射率の変化を示すグラフである。

【図4】3層レジストプロセスにおけるレジスト下層膜の屈折率 $n$ 値を1.5、 $k$ 値を0.2、レジスト中間層膜の $n$ 値を1.5、 $k$ 値を0.1で固定し、レジスト下層膜とレジスト中間層膜の膜厚を変化させたときの基板反射率の変化を示すグラフである。

【図5】3層レジストプロセスにおけるレジスト下層膜の屈折率 $n$ 値を1.5、 $k$ 値を0.6、中間層の $n$ 値を1.5、 $k$ 値を0.1で固定し、レジスト下層膜とレジスト中間層膜の膜厚を変化させたときの基板反射率の変化を示すグラフである。

【図6】2層レジストプロセスによる本発明のパターン形成方法の一例を示す説明図である。

【図7】3層レジストプロセスによる本発明のパターン形成方法の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

【0165】

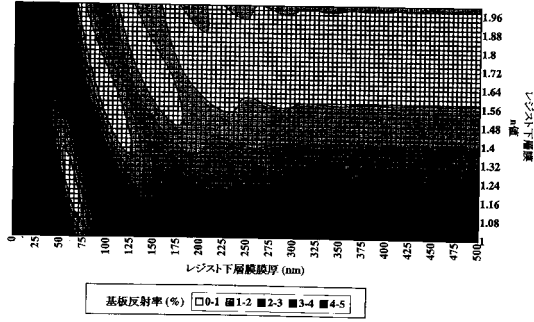
- 11, 21...基板、 11a...ベース層、 11b...被加工層、  
 12, 22...レジスト下層膜、 13, 23...レジスト上層膜、  
 15, 25...パターン回路領域、 24...レジスト中間層膜。

10

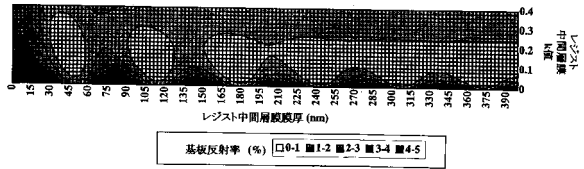
20

30

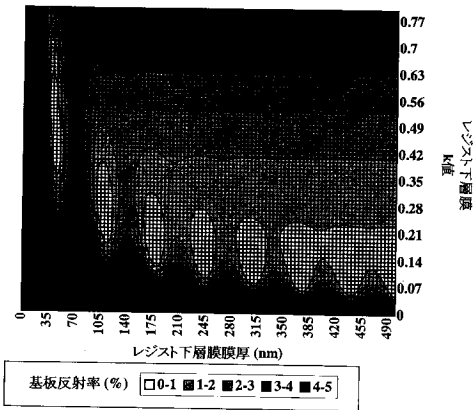
【図1】



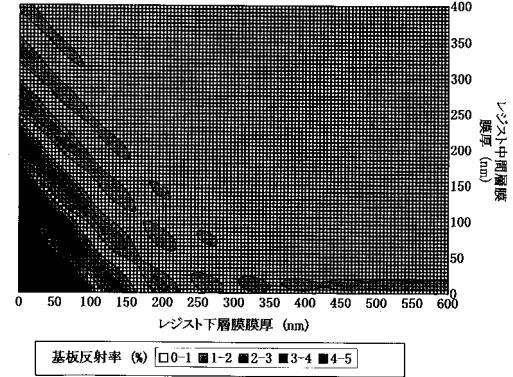
【図3】



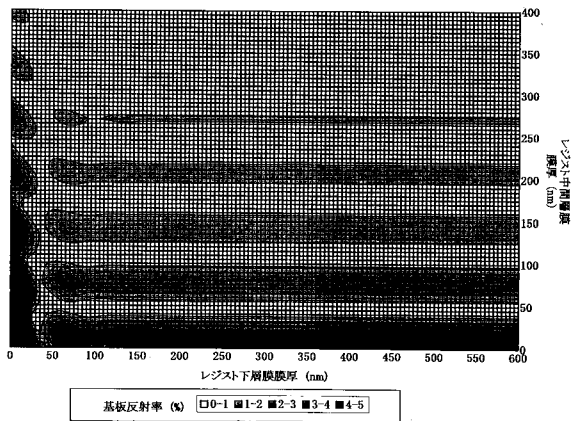
【図2】



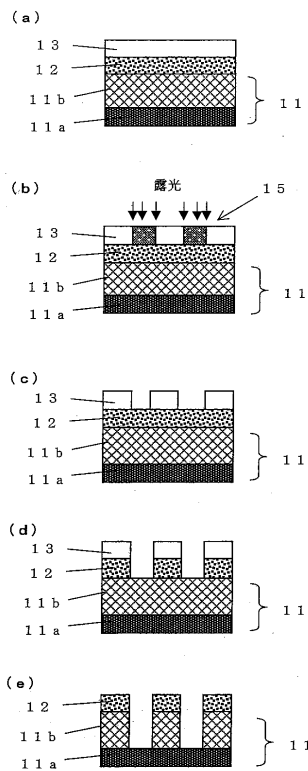
【図4】



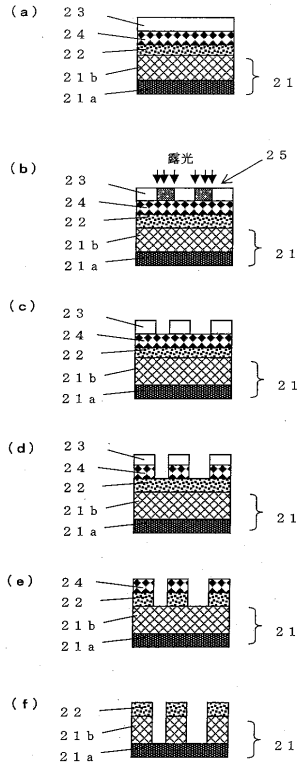
【図5】



【図6】



【図7】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-204328(JP,A)  
特開平07-181688(JP,A)  
特開2002-311594(JP,A)  
特開2003-201324(JP,A)  
特開2002-323771(JP,A)  
特開2002-014474(JP,A)  
特開2001-264998(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004 - 7/18