

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-96684
(P2008-96684A)

(43) 公開日 平成20年4月24日(2008.4.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/11 (2006.01)	G03F 7/11 503	2H025
G03F 7/075 (2006.01)	G03F 7/075	4J032
C08G 61/00 (2006.01)	G03F 7/11	
	C08G 61/00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願2006-278208 (P2006-278208)
(22) 出願日 平成18年10月12日 (2006.10.12)

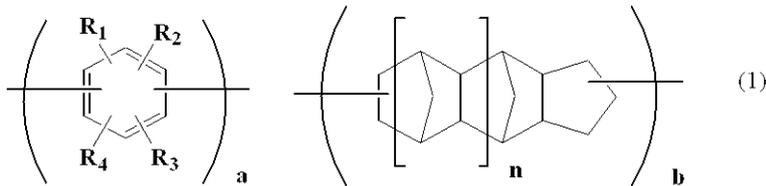
(71) 出願人 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(74) 代理人 100079304
弁理士 小島 隆司
(74) 代理人 100114513
弁理士 重松 沙織
(74) 代理人 100120721
弁理士 小林 克成
(74) 代理人 100124590
弁理士 石川 武史
(72) 発明者 島山 潤
新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信
越化学工業株式会社新機能材料技術研究所
内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト下層膜材料ならびにパターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 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り、一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体を含むレジスト下層膜材料。



【効果】 本発明によれば、多層レジストプロセス用、特に3層レジストプロセス用レジスト下層膜材料であって、特に短波長の露光に対して、優れた反射防止膜として機能し、基板加工におけるエッチング耐性に優れたレジスト下層膜材料を得ることができる。

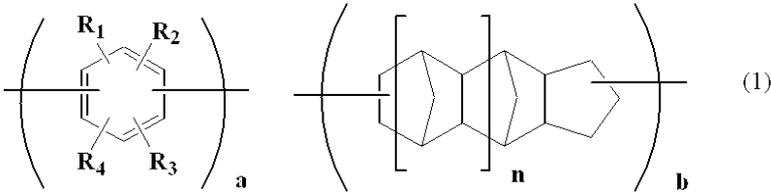
【選択図】 なし

【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、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体を含むものであることを特徴とするレジスト下層膜材料。

【化 1】

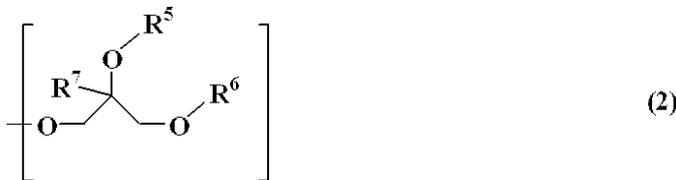


10

(上記一般式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、炭素数1~10のアルコキシカルボニル基、炭素数1~10のカルボキシ基、炭素数6~10のアリール基、炭素数2~6のアルケニル基、ハロゲン原子、炭素数1~4のハロゲン化されたアルキル基、炭素数1~10のヒドロキシアルキル基、イソシアネート基、グリシジルエーテル基のいずれか、又は下記一般式(2)で示される1価の有機基である。 n は1~4の整数であり、 a 、 b は正数である。)

【化 2】

20



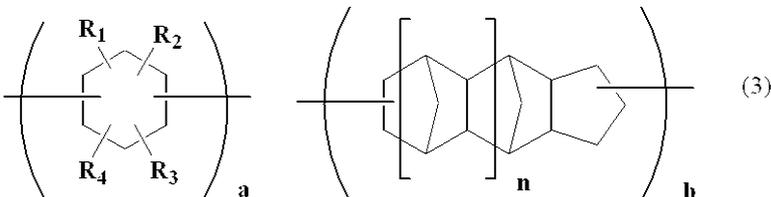
(上記一般式(2)中、 R^5 、 R^6 は、互いに独立に、水素原子、炭素数1~30のアルキル基、アシル基、炭素数2~20のアリール基、炭素数3~6のヘテロ環のいずれかであり、 R^7 は水素原子又はメチル基である。)

【請求項 2】

請求項1記載の一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体に水素添加することによって得られた一般式(3)で示される繰り返し単位を含むものであることを特徴とするレジスト下層膜材料。

30

【化 3】



(上記一般式(3)中、 $R^1 \sim R^4$ 、 n 、 a 、 b は請求項1に記載の通りである。)

40

【請求項 3】

前記レジスト下層膜材料が、更に架橋剤、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又は2に記載のレジスト下層膜材料。

【請求項 4】

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、請求項1乃至3のいずれか1項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、該下層膜の上に少なくとも1層のフォトリソ組成物のレジスト上層膜を形成して多層レジスト膜を形成し、該多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

50

スクにしてレジスト下層膜をエッチングし、更にパターンが形成された多層レジスト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。

【請求項5】

フォトレジスト組成物が、珪素原子含有ポリマーを含み、フォトレジスト層をマスクにしてフォトレジスト下層膜を加工するドライエッチングを、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請求項4記載のパターン形成方法。

【請求項6】

請求項1乃至3のいずれか1項に記載のフォトレジスト下層膜形成材料を被加工基板に適用し、得られた下層膜の上に珪素原子を含有する中間膜層を適用し、該中間膜層の上にフォトレジスト組成物の層を適用し、このフォトレジスト層の所用領域に放射線を照射し、現像液で現像してフォトレジストパターンを形成し、ドライエッチング装置でこのフォトレジストパターン層をマスクにして中間膜層を加工し、フォトレジストパターン層を除去後、上記加工した中間膜層をマスクにして下層膜層、次いで被加工基板を加工することを特徴とするパターン形成方法。

10

【請求項7】

フォトレジスト組成物が珪素原子を含有しないポリマーを含み、中間膜層をマスクにして下層膜を加工するドライエッチングを、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請求項6記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、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に関し、特に、遠紫外線、ArFエキシマレーザー光(193nm)、F₂レーザー光(157nm)、Kr₂レーザー光(146nm)、Ar₂レーザー光(126nm)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。更に、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も関する。

【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。

30

【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(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おり、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、64M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(365nm)に代わって短波長のKrFエキシマレーザー(248nm)が利用された。しかし、更に微細な加工技術(加工寸法が0.13μm以下)を必要とする集積度1G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(193nm)を用いたリソグラフィーが検討されてきている。

40

【0004】

一方、従来、段差基板の上に高アスペクト比のパターンを形成するには2層レジスト法が優れていることが知られており、更に、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、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必要である。

【0005】

シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料としては、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

50

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た（特許文献1：特開平6-118651号公報、非特許文献1：SPIE vol. 1925（1993）p377等参照）。また、ArFエキシマレーザー用としては、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材料が提案されている（特許文献2, 3：特開平10-324748号公報、特開平11-302382号公報、非特許文献2：SPIE vol. 3333（1998）p62参照）。更に、F₂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材料が提案されている（特許文献4：特開2002-55456号公報）。上記ポリマーは、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。

10

【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（特許文献5：特開平9-110938号公報、非特許文献3：J. Photopolym. Sci. and Technol. Vol. 9 No. 3（1996）p435-446参照）。

【0007】

2層レジスト法の下層膜としては、酸素ガスによるエッチングが可能な炭化水素化合物であり、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必要である。酸素ガスエッチングにおいては、珪素原子を含まない炭化水素のみで構成される必要がある。また、上層の珪素含有レジスト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、反射防止膜としての機能も有し、具体的には下層膜からレジスト膜内への反射率を1%以下に抑える必要がある。

20

【0008】

ここで、最大500nmの膜厚までの反射率を計算した結果を図1, 2に示す。露光波長は193nm、上層レジスト膜のn値を1.74、k値を0.02と仮定し、図1では下層膜のk値を0.3に固定し、縦軸にn値を1.0~2.0、横軸に膜厚0~500nmの範囲で変動させたときの基板反射率を示す。膜厚が300nm以上の2層レジスト用下層膜を想定した場合、上層レジスト膜と同程度かあるいはそれよりも少し屈折率が高い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。

30

【0009】

図2では、下層膜のn値を1.5に固定し、k値を0.1~0.8の範囲で変動させたときの反射率を示す。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。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以上で用いられる2層レジスト用下層の最適k値とは異なる。2層レジスト用下層では、より低いk値、即ちより高透明な下層膜が必要であることが示されている。

【0010】

ここで、193nm用の下層膜形成材料として、非特許文献4：SPIE vol. 4345（2001）p50に紹介されているようにポリヒドロキシスチレンとアクリル酸エステルの共重合体が検討されている。ポリヒドロキシスチレンは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であるアクリル酸エステ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。

40

【0011】

しかしながら、ポリヒドロキシスチレンに対して、アクリル酸エステ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酸エステルを共重合せざるを得ず、結果的に基板エッチングの耐性はかなり低下する。エッチングの耐性は、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

50

れてくる。アクリル酸エステル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。

【0012】

ベンゼン環よりも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る。特許文献8：特開2002-14474号公報にナフタレン環、アントラセン環を有する下層膜が提案されている。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、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である。特許文献9：特開2001-40293号公報、特許文献10：特開2002-214777号公報で示されるアセナフチレン重合体においても、波長248nmに比べて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。n値が高く、k値が低く透明かつエッチング耐性が高い下層膜が求められている。

10

【0013】

一方、珪素を含まない単層レジストを上層、その下に珪素を含有する中間層、更にその下に有機膜を積層する3層プロセスが提案されている（非特許文献5：J. Vac. Sci. Technol., 16(6), Nov./Dec. 1979参照）。

一般的には珪素含有レジストより単層レジストの方が解像性に優れ、3層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。

20

中間層としては、スピニングラス(SOG)膜が用いられ、多くのSOG膜が提案されている。

【0014】

ここで3層プロセスにおける基板反射を抑えるための最適な下層膜の光学定数は2層プロセスにおけるそれとは異なっている。

基板反射をできるだけ抑え、具体的には1%以下にまで低減させる目的は2層プロセスも3層プロセスも変わらないのであるが、2層プロセスは下層膜だけに反射防止効果を持たせるのに対して、3層プロセスは中間層と下層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。

30

反射防止効果を付与させた珪素含有層材料が、特許文献6：米国特許第6506497号明細書、特許文献7：米国特許第6420088号明細書に提案されている。

一般的に単層の反射防止膜よりも多層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。

中間層と下層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できる。

3層プロセスにおいて珪素含有中間層に反射防止膜としての機能を持たせることができれば、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。

3層プロセスの場合の下層膜としては、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。

40

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層プロセス用下層膜として用いることが必要である。

【0015】

ここで、図3に中間層のk値を変化させたときの基板反射率を示す。

中間層の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、1%以下の十分な反射防止効果を得ることができる。

通常反射防止膜として、膜厚100nm以下で反射を1%以下に抑えるためにはk値が0.2以上が必要であるが(図2参照)、下層膜である程度の反射を抑えることができる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。

次に下層膜のk値が0.2の場合と0.6の場合の、中間層と下層の膜厚を変化させた

50

ときの反射率変化を図4と図5に示す。

k値が0.2の下層は、2層プロセスに最適化された下層膜を想定しており、k値が0.6の下層は、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。

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、下層膜のk値が高い方(0.6の場合)が、より薄膜で反射を1%以下に抑えることができる。

下層膜のk値が0.2の場合、250nm膜厚では反射を1%にするために中間層の膜厚を厚くしなければならない。

中間層の膜厚を上げると、中間層を加工するときのドライエッチング時に最上層のレジストに対する負荷が大きく、好ましいことではない。

近年微細化が急激に進行し、45nmLSの寸法においてはパターン倒れの観点から、レジストの膜厚が100nmを下回るようになってきた。

3層プロセスにおいても100nm以下のレジストパターンを珪素含有中間層に転写することが困難になってきており、珪素含有中間層の薄膜化が進行している。

図4、5では下層膜のk値に依らず珪素含有中間層にk値が0.1程度の吸収があれば、例えば珪素含有中間層の膜厚が50nmであれば1%以下の反射率を達成できることが示されているが、珪素含有中間層のエッチング加工精度向上の観点から膜厚が50nm以下で使いたいという要求がある。

珪素含有中間層の膜厚が50nm以下では、珪素含有中間層の反射防止効果は半減してくるので、パイレイヤーレジスト用下層膜の時と同様のn値、k値が必要になってくる。

基板エッチング後の下層膜パターンの“うねり”が指摘されている。フルオロカーボン系のガスによる基板エッチング中に、下層膜の水素原子がフッ素原子で置換される現象が示されている(非特許文献6: Proc. of Symp. Dry Process, (2005). p11)。

下層膜表面がテフロン(登録商標)化されることによって膜の体積が増加し膨潤したり、ガラス転移点が低下することによって、より微細なパターンのよれが生じるものと考えられる。

フッ素ガスで現像後のレジスト表面をフッ素化し、レジストパターンの熱軟化点を下げ、熱フローによってホールをシュリンクさせる技術が提案されている(非特許文献7: SPIE vol. 5753 (2005) p195)。

これによると、フッ素化の速度はクレゾールノボラックが最も早く、次いでポリヒドロキシスチレン、最も遅いのがポリメチルメタクリレートとなっている。

フッ素による求電子反応は、脂環族基よりも芳香族基の方が早いことは一般的によく知られており、芳香族基の割合が最も高いクレゾールノボラックが最もフッ素化されやすいと考えられる。

【0016】

【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】米国特許第6506497号明細書

【特許文献7】米国特許第6420088号明細書

【特許文献8】特開2002-14474号公報

【特許文献9】特開2001-40293号公報

【特許文献10】特開2002-214777号公報

【非特許文献1】SPIE vol. 1925 (1993) p377

【非特許文献2】SPIE vol. 3333 (1998) p62

10

20

30

40

50

【非特許文献3】J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 9 No. 3 (1996) p435 - 446

【非特許文献4】SPIE vol. 4345 (2001) p50

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

【非特許文献6】Proc. of Symp. Dry Process, (2005) . p11

【非特許文献7】SPIE vol. 5753 (2005) p195

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0017】

本発明はこのような問題点に鑑みてなされたもので、例えばレジスト上層膜が珪素を含有するものといった多層レジストプロセス用、特に2層レジストプロセス用、3層プロセス用のレジスト下層膜材料であって、特に短波長の露光に対して優れた反射防止膜として機能し、即ちポリヒドロキシスチレン、クレゾールノボラック、ナフトールノボラックなどよりも透明性が高く、最適なn値、k値を有し、しかも基板加工におけるエッチング耐性に優れたレジスト下層膜材料、及び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】

【0018】

20

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、例えばフェノール類といった芳香族化合物と、例えばトリシクロペンタジエン、テトラシクロペンタジエンといった脂環式炭化水素との共縮合体が、例えば波長193nmといった短波長の露光において、最適なn値、k値を有し、かつ基板エッチング時におけるエッチング耐性にも優れた材料であることを見出した。

【0019】

ここで、ルイス酸触媒を使ったクレゾールとジシクロペンタジエンの共縮合反応は米国特許第3536734号明細書に記載され、古くから良く知られた反応である。特開平6-202317号、同8-179502号、同8-220750号、同8-292565号、同9-15855号公報にクレゾールとジシクロペンタジエンとの共縮合ポリマーをベースとするi線レジストが示され、より高透明なノボラック樹脂としてジシクロペンタジエンとの共重合が検討された。特開平6-329754号、特開平8-113628号、特開平10-282666号公報には、クレゾール又はレゾールとジシクロペンタジエンとの共縮合ポリマーにグリシジル基をペンダントした硬化性樹脂が提案されている。

30

【0020】

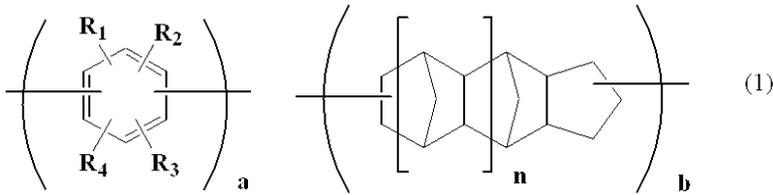
即ち、本発明では、これを応用し、例えば珪素含有2層レジストプロセスといった多層レジストプロセスに適用可能な新規なレジスト下層膜材料として、特に波長193nmにおける膜厚200nm以上の反射防止効果に優れ、かつエッチング耐性に優れる、例えばフェノール類とトリシクロペンタジエン、テトラシクロペンタジエンとの共縮合ノボラック樹脂といった芳香族化合物-脂環式炭化水素縮合体をベースにする材料を用いることで、最適なn値、k値を有し、特に膜厚200nm以上における基板反射を効果的に抑えることが可能であり、基板エッチングの条件におけるエッチング耐性に優れるレジスト下層膜としたものである。

40

【0021】

本発明によれば、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、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体を含むものであることを特徴とするレジスト下層膜材料が提供される(請求項1)。

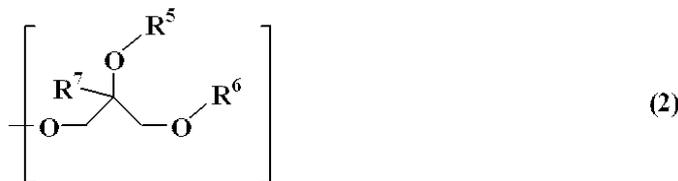
【化 1】



(上記一般式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルコキシカルボニル基、炭素数1～10のカルボキシル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～6のアルケニル基、ハロゲン原子、炭素数1～4のハロゲン化されたアルキル基、炭素数1～10のヒドロキシアルキル基、イソシアネート基、グリシジルエーテル基のいずれか、又は下記一般式(2)で示される1価の有機基である。 n は1～4の整数であり、 a 、 b は正数である。)

10

【化 2】



20

(上記一般式(2)中、 R^5 、 R^6 は、互いに独立に、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アシル基、炭素数2～20のアリール基、炭素数3～6のヘテロ環のいずれかであり、 R^7 は水素原子又はメチル基である。)

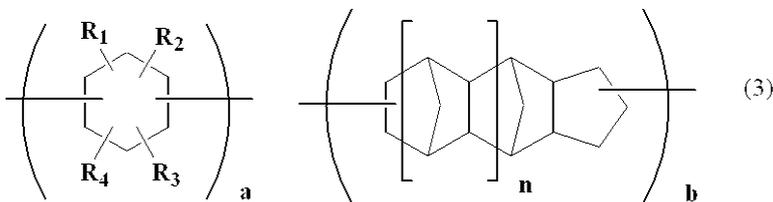
【0022】

このように、上記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体を含むレジスト下層膜材料を用いたレジスト下層膜は、特に短波長の露光に対して、優れた反射防止膜として機能し、即ち透明性が高く、最適な n 値、 k 値を有し、しかも基板加工時におけるエッチング耐性に優れたものである。

更に、一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体に水素添加することによって得られた一般式(3)で示される繰り返し単位を含むことによって、 k 値をコントロールし、最適な値を得ることができる。

30

【化 3】



(上記一般式(3)中、 $R^1 \sim R^4$ 、 n 、 a 、 b は上記に記載の通りである。)

【0023】

40

そして、本発明のレジスト下層膜材料では、更に架橋剤、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(請求項3)。

【0024】

このように、上記本発明のレジスト下層膜材料が、更に有機溶剤、架橋剤、酸発生剤のうちいずれか一つ以上のものを含有することで、基板等への塗布後にベーク等により、レジスト下層膜内での架橋反応を促進することができる。従って、このようなレジスト下層膜は、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成分の拡散が少ないものとなる。

【0025】

更に、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、本発明のレジス

50

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、該下層膜の上に少なくとも1層のフォトレジスト組成物のレジスト上層膜を形成して多層レジスト膜を形成し、該多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、更にパターンが形成された多層レジスト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が提供される（請求項4）。

【0026】

このように、本発明のレジスト下層膜材料を用いてリソグラフィーによりパターンを形成すれば、高精度で基板にパターンを形成することができる。

10

【0027】

この場合、前記レジスト上層膜として、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、酸素ガス又は水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（請求項5）。

【0028】

このように、レジスト上層膜として、珪素原子を含有したものを用い、レジスト上層膜をマスクにした下層膜のエッチングを、酸素ガス又は水素ガスを主体とするドライエッチングで行うことでパターンを形成する場合、本発明のレジスト下層膜は特に適したものとなっている。従って、この多層レジスト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。

20

【0029】

更に、本発明のフォトレジスト下層膜形成材料を被加工基板上に適用し、得られた下層膜の上に珪素原子を含有する中間膜層を適用し、該中間膜層の上にフォトレジスト組成物の層を適用し、このフォトレジスト層の所用領域に放射線を照射し、現像液で現像してフォトレジストパターンを形成し、ドライエッチング装置でこのフォトレジストパターン層をマスクにして中間膜層を加工し、フォトレジストパターン層を除去後、上記加工した中間膜層をマスクにして下層膜層、次いで被加工基板を加工することを特徴とするパターン形成方法が提供される（請求項6）。

【0030】

この場合、フォトレジスト組成物が珪素原子を含有しないポリマーを含み、中間膜層をマスクにして下層膜を加工するドライエッチングを、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できる（請求項7）。

30

【発明の効果】

【0031】

本発明によれば、多層レジストプロセス用、特に3層レジストプロセス用のレジスト下層膜材料であって、特に短波長の露光に対して、優れた反射防止膜として機能し、即ちポリヒドロキシシスチレン、クレゾールノボラック、ナフトールノボラックなどよりも透明性が高く、最適なn値（屈折率）、k値（消光係数）を有し、しかも基板加工におけるエッチング耐性に優れた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】

40

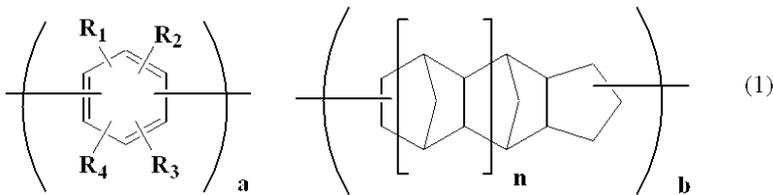
【0032】

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、下記一般式（1）で示される繰り返し単位を有する重合体を含むものであることを特徴とするレジスト下層膜材料である。

【0033】

【化 4】

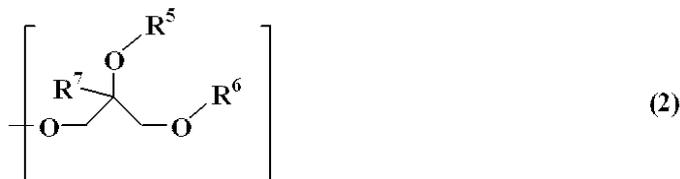


(上記一般式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに独立に、水素原子、水酸基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルコキシカルボニル基、炭素数1～10のカルボキシル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～6のアルケニル基、ハロゲン原子、炭素数1～4のハロゲン化されたアルキル基、炭素数1～10のヒドロキシアルキル基、イソシアネート基、グリシジルエーテル基のいずれか、又は下記一般式(2)で示される1価の有機基である。 n は1～4の整数であり、 a 、 b は正数である。)

10

【0034】

【化 5】



20

(上記一般式(2)中、 R^5 、 R^6 は、互いに独立に、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アシル基、炭素数2～20のアリール基、炭素数3～6のヘテロ環のいずれかであり、 R^7 は水素原子又はメチル基である。)

【0035】

ここで、一般式(1)に挙げられる繰り返し単位 a 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、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、4-フェニルフェノール、トリチルフェノール、ピロガロール、チモール、イソチモール、4-シクロヘキシルフェノール、4-(1-アダマンチルフェノール)等を挙げることができる。

30

【0036】

一般式(1)における繰り返し単位 b における脂環式炭化水素基を得るためのモノマーとしては、具体的にはトリシクロペンタジエン、テトラシクロペンタジエン、ヘキサシクロペンタジエン、ヘプタシクロペンタジエン等が挙げられる。

40

これらの中では特にトリシクロペンタジエン、テトラシクロペンタジエンが好ましく用いられる。

トリシクロペンタジエンは、シクロペンタジエンの3量体であり、エンド体とエキソ体の異性体が存在するが、本発明に用いられる樹脂の原料となるトリシクロペンタジエンはいずれの異性体であってもよく、また二つの異性体の混合物であってもよい。異性体の混合物を用いる場合、異性体の比率は特に制限されない。

【0037】

その他、共重合可能なモノマー c を共重合させることができ、具体的には1-ナフトー

50

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。

【0038】

一般式(1)で示される重合体の生成方法について、トリシクロペンタジエンとフェノール類の付加反応を例に挙げて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

一般式(1)で示される重合体は、酸触媒存在下、例えばトリシクロペンタジエンとフェノール類を付加反応させることにより得ることができる。

反応に用いる酸触媒は、三フッ化ホウ素のエタノール錯体や塩化アルミニウムなどのルイス酸、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、メタンスルホン酸、n-ブタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、m-キシレンスルホン酸、p-キシレンスルホン酸、メジチレンスルホン酸などのスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸などの超強酸、ナフィオンなどの末端スルホン酸基を持つパーフルオロアルキルポリマー、スルホン酸残基を持つポリスチレンなどのアニオン交換樹脂などが挙げられる。特にメタンスルホン酸、トシル酸、トリフルオロメタンスルホン酸が好ましく、その使用量は、メタンスルホン酸の場合、原料に対して0.01~10質量%、好ましくは0.05~5質量%の範囲であり、トシル酸の場合で0.001~10質量%、好ましくは0.005~5質量%の範囲であり、トリフルオロメタンスルホン酸の場合で0.0001~5質量%、好ましくは0.0005~1質量%の範囲である。

【0039】

フェノール類とトリシクロペンタジエンの比率は、フェノール類1モルに対してトリシクロペンタジエンが好ましくは0.1~2.0モル、より好ましくは0.2~1.8モルである。

【0040】

反応は、トリシクロペンタジエンがフェノール類の水酸基と付加反応し、エーテル化する第一段階と、そのエーテル体の転移反応によりフェノール樹脂が形成される第二段階とに分類される。反応温度は、20~200、好ましくは40~160の範囲である。反応終了後、未反応フェノール化合物を、任意の方法により留去して、フェノール-トリシクロペンタジエン樹脂を得ることができるが、本発明の目的に用いるに際しては、洗浄工程を導入することが望ましい。その洗浄方法は任意の方法でよいが、例示すれば、アルカリ金属の水酸化物を用い、アルカリ金属塩として水に不溶となる成分を除去する方法、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘプタノール、2-ヘプタノール、オクタノール、イソオクタノール等の高級アルコール類等の有機溶剤を用いて水洗する方法、上記有機溶剤を用いて希塩酸洗浄する方法、1,2-ジクロロエタン、クロロホルム、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等の溶媒を用いてシリカゲル、アルミナ、活性炭等の吸着剤を用いて処理する方法等がある。これらのいずれかの方法、あるいはこれらの方法の組み合わせ等により、ゲル成分や酸性成分、金属イオン等の不純物を極力低減することが望ましい。

【0041】

トリシクロペンタジエンとフェノール類の酸による重合体を、アルデヒド類を加えてノボラック化することも出来る。ノボラック化することによって分子量が増大し、ベーク時の低分子量体によるアウトガスやパーティクルの発生を抑えることが出来る。

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。これらのうち、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る用いることができる。

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。

【0042】

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、メタンスルホン酸、カンファースルホン酸、トシル酸、トリフルオロメタンスルホン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、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。

【0043】

グリシジルエーテル置換のフェノールを得るためには、ヒドロキシ基とエピハロヒドリンとの反応によって得ることが出来る。エピハロヒドリンとしては、エピクロロヒドリンが最も一般的であるが、他にはエピヨードヒドリン、エピブロムヒドリン、n - メチルエピクロロヒドリン等も用いることができる。

【0044】

一般式(2)で示される1価の有機基は、グリシジルエーテル基の開環反応によって得ることが出来る。例えばグリシジルエーテル基と水との反応では、R⁵とR⁶は水素原子となり、アルコールとの反応ではR⁵とR⁶のどちらか一方あるいは両方がアルキル基で、残りの一方が水素原子となる。カルボン酸との反応では、R⁵とR⁶のどちらか一方がアシル基となり、残りの一方が水素原子となる。反応は無触媒か、酢酸、シュウ酸、塩酸、硝酸、硫酸、トシル酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの酸触媒、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、テトラベンジルアンモニウムクロリド、コリンクロリド等の4級アンモニウム塩を触媒に用いることができる。

【0045】

なお、R⁵、R⁶のアルキル基としては、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、t - ブチル、シクロプロピル、シプロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロペンチニル、シクロヘキセニル、ビスシクロヘキシル、デカヒドロナフチル、ノルボルニル、ノルボルナンメチル、2 - ノルボルネン - 5 - イル、メンチル、イソボロニル、トリシクロデカンイル、テトラシクロドデカンイル、アダマンチル、アダマンタンメチル、ノルアダマンチル、フルオレン - イル、9 - フルオレノン - イル、ステロイド骨格類体等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アシル基が挙げられるが、エッチング耐性を向上できる環状のアルキル基が好ましい。アリール基としてはビニル、アリル、プロペニル、ブテニル、エチニル、フェニル、ベンジル、フェネチル、ナフチル、ナフチルメチル、ナフチルエチル、アントラセン、アントラセンメチル、カルバゾール等が挙げられ、ヘテロ環としてはフリル、フルフリル、ピラニル、チエニル、テニル等が挙げられ、アシル基としては、例えば193nmといった短波長での吸収を低減させるためにはフェニル、ベンジル以外の芳香族基が好ましい。

【0046】

フェノールのベンゼン環の波長193nmにおける吸収は極めて大きい。吸収がほとんどないトリシクロペンタジエンの共重合体によってもまだ吸収が大きく、k値が0.3以上となり、基板からの反射が1%以上になってしまうこともある。基板からの反射を抑えるために、更に吸収を下げてk値を小さくする必要があり、R⁵又はR⁶に環状のアルキル

10

20

30

40

50

基あるいは波長 193 nm に比較的吸収の小さいアリール基を導入することは透明性向上の効果がある。

【0047】

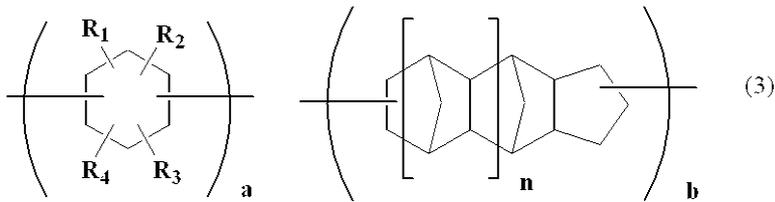
本発明のフェノール-トリシクロペンタジエン共重合樹脂の透明性を更に向上させるために、水素添加を行って下記式(3)の重合体を得ることができる。好ましい水素添加の割合は、フェノールなどの芳香族基の90モル%以下である。

クレゾール-トリシクロペンタジエン樹脂への水素添加方法としては、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Os、Pt、Cr、Te、Mn、Ti、V、Zr、Mo、W系の触媒が用いられ、20~150 で、5~200 Kg/m²の加圧下で行われる。

水素添加反応は、特開平6-51518号、同11-130843号公報に詳細に述べられている。

【0048】

【化6】



(上記一般式(3)中、R¹~R⁴、n、a、bは請求項1に記載の通りである。)

【0049】

式(1)、(3)の重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量は1,500~200,000の範囲が好ましく、より好ましくは2,000~10,000の範囲である。分子量分布は特に制限がなく、分画によって低分子体及び高分子体を除去し、分散度を小さくすることも可能であり、分子量、分散度が異なる2つ以上のフェノール-トリシクロペンタジエン樹脂の混合、あるいは組成比の異なる2種以上のフェノール-トリシクロペンタジエン樹脂を混合してもかまわない。

ここで、a、bは正数であり、また上記モノマーcに基づく繰り返し単位をcとした場合、cは0又は正数であって、0 < a < 1、0 < b < 1、0 < c < 1であり、好ましくは0.3 < a < 1、0.1 < b < 1、0 < c < 0.9、更に好ましくは0.4 < a < 1、0.2 < b < 0.8、0 < c < 0.8である。なお、a + b + c = 1であり、a + b + c = 1とは、繰り返し単位a、b、cを含む高分子化合物において、繰り返し単位a、b、cの合計量が全繰り返し単位の合計量に対して100モル%であることを示す。

【0050】

本発明のレジスト下層膜材料用のベース樹脂は、例えばフェノール-トリシクロペンタジエン樹脂といった芳香族化合物-脂環式炭化水素重合体を含むことを特徴とするが、前述の反射防止膜材料として挙げられている従来のポリマーとブレンドすることもできる。

【0051】

フェノール-トリシクロペンタジエン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。ホールをボイドの発生なく埋め込むためには、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)。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。

【0052】

10

20

30

40

50

この場合、フェノール類とトリシクロペンタジエンとの共縮合物と、上記低ガラス転移点のポリマーとのブレンド割合は、質量比として、1 : 0.1 ~ 1 : 10、特に1 : 0.2 ~ 1 : 5 が好ましい。

【0053】

もう一つのガラス転移点を下げるための方法としては、例えばフェノール - トリシクロペンタジエン樹脂といった芳香族化合物 - 脂環式炭化水素重合体のヒドロキシ基の水素を炭素数1 ~ 20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、*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、ピバ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、フェノール - トリシクロペンタジエンノボラック樹脂の水酸基の10 ~ 60モル%、好ましくは15 ~ 50モル%の範囲である。

【0054】

本発明のレジスト下層膜材料には、更に有機溶剤、架橋剤、酸発生剤のうちいずれか一つ以上のもの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、塗布後にベーク等により、レジスト下層膜内での架橋反応を促進することができる。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成分の拡散が少ないものとなる。

【0055】

ここで、レジスト下層膜に要求される性能の一つとして、レジスト上層膜とのインターミキシングがないこと、レジスト上層膜への低分子成分の拡散がないことが挙げられる (Proc. SPIE Vol. 2195, p 225 - 229 (1994))。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ンコート法などで基板上に形成後、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ようにしてもよいし、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。

【0056】

本発明で使用可能な架橋剤の具体例を列挙すると、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、グアナミン化合物、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、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等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。

【0057】

前記架橋剤の具体例のうち、更に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又は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、又はその混合物、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

10

20

30

40

50

チル化した化合物又は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又はその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。

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'-オキシビスアジドが挙げられる。

【0058】

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、ヘキサジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサ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。

【0059】

更に、一般式(1)で示される重合体、例えばフェノール-ジシクロペンタジエン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^{2,6}]-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'-ビシクロヘキシル]-4, 4'-ジオール、メチレ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-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

10

20

30

40

50

エ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'' - メチリド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 - フロロフェノール、2, 6 - ビス[4 - ヒドロキシ - 3 - フロロフェニル]メチル] - 4 - フロロフェノール、3, 6 - ビス「(3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)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が挙げられる。

10

【0060】

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。

20

【0061】

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。

【0062】

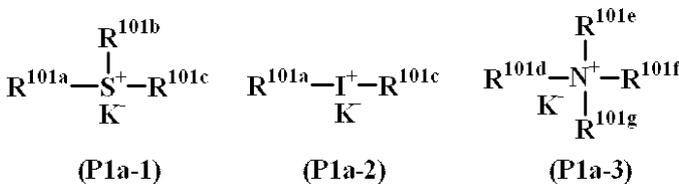
本発明のレジスト下層膜材料で使用される酸発生剤としては、

- i . 下記一般式(P1a-1)、(P1a-2)、(P1a-3)又は(P1b)のオニウム塩、
 - ii . 下記一般式(P2)のジアゾメタン誘導体、
 - iii . 下記一般式(P3)のグリオキシム誘導体、
 - iv . 下記一般式(P4)のビスルホン誘導体、
 - v . 下記一般式(P5)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。

30

【0063】

【化7】



40

(式中、R^{101a}、R^{101b}、R^{101c}はそれぞれ炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数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もよい。また、R^{101b}とR^{101c}とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、R^{101b}、R^{101c}

50

^{10c}はそれぞれ炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を示す。K⁻は非求核性対向イオンを表す。R^{101d}、R^{101e}、R^{101f}、R^{101g}は、R^{101a}、R^{101b}、R^{101c}と同様であるが、水素原子であってもよい。R^{101d}とR^{101e}、R^{101d}とR^{101e}とR^{101f}とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、R^{101d}とR^{101e}及びR^{101d}とR^{101e}とR^{101f}は炭素数 3 ~ 10 のアルキレン基、又は図中の窒素原子を環の中に有する複素芳香族環を示す。)

【0064】

上記R^{101a}、R^{101b}、R^{101c}、R^{101d}、R^{101e}、R^{101f}、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。アリールオキソ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⁻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、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド、ビス(パーフルオロブチルスルホニル)イミド等のイミド酸、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチド、トリス(パーフルオロエチルスルホニル)メチドなどのメチド酸、更には下記一般式(K-1)で示される 位がフルオロ置換されたスルホネート、下記一般式(K-2)で示される 位がフルオロ置換されたスルホネートが挙げられる。

【0065】

【化8】



(上記式(K-1)中、R¹⁰²は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状の

10

20

30

40

50

アルキル基又はアシル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、又は炭素数 6 ~ 20 のアリー
ル基又はアリーロキシ基である。式 (K - 2) 中、 R^{103} は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の
直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基、又は炭素数 6 ~
20 のアリール基である。)

【 0 0 6 6 】

また、 R^{101d} 、 R^{101e} 、 R^{101f} 、 R^{101g} 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、ブトキシピリジン、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
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。

10

20

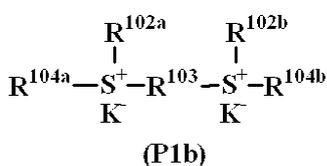
【 0 0 6 7 】

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

【 0 0 6 8 】

30

【化 9】



(式中、 R^{102a} 、 R^{102b} はそれぞれ炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基
を示す。 R^{103} は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は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。)

40

【 0 0 6 9 】

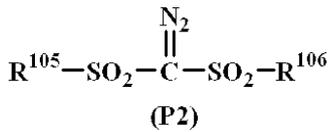
上記 R^{102a} 、 R^{102b} のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基
、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基
、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロ
プロピルメチル基、4 - メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられ
る。 R^{103} のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン
基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1, 4 -
シクロヘキシレン基、1, 2 - シクロヘキシレン基、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} の 2 - オキソアルキル基としては、2 - オキソプロピル基、2 - オキソシクロペ

50

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。

【0070】

【化10】



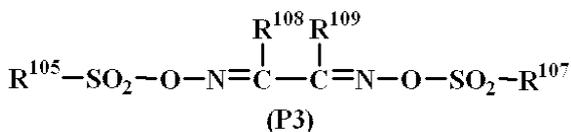
(式中、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。)

【0071】

R¹⁰⁵、R¹⁰⁶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、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。

【0072】

【化11】



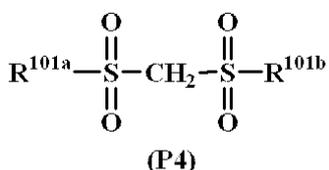
(式中、R¹⁰⁷、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。R¹⁰⁸、R¹⁰⁹は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R¹⁰⁵は(P2)式のものと同様である。)

【0073】

R¹⁰⁷、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹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、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹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。

【0074】

【化12】



(式中、R^{101a}、R^{101b}は前記と同様である。)

10

20

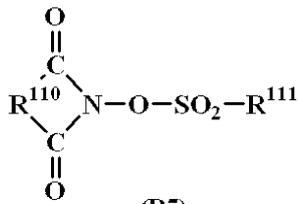
30

40

50

【 0 0 7 5 】

【 化 1 3 】



(P5)

(式中、 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1～4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^{111} 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キシアルキル基、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。)

10

【 0 0 7 6 】

ここで、 R^{110} 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^{111} のアルキル基としては、 $R^{101a} \sim R^{101c}$ 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、アルコキ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。

20

30

【 0 0 7 7 】

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。

40

【 0 0 7 8 】

上記で例示した酸発生剤として、具体的には下記のもの挙げられる。

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

50

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、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブ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トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、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-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンス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スルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンス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(2-ノルボニル)メチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキシシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、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、トリエチルアンモニウムノナフレート、トリブチルアンモニウムノナフレート、テトラエチルアンモニウムノナフレート、テトラブチルアンモニウムノナフレート、トリエチルアンモニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド、トリエチルアンモニウムトリス(パーフルオロエチルスルホニル)メチド等のオニウム塩を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0079】

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-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)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(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(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、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(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(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を挙げることができる。

【0080】

グリオキシム誘導体としては、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-(p-トルエンスルホニル)-ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-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)-ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジ

シクロヘキシルグリオキシム、ビス - O - (n - ブタンシルホニル) - 2 , 3 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - O - (n - ブタンシルホニル) - 2 - メチル - 3 , 4 - ペンタンジオングリオキシム、ビス - O - (メタンシルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (トリフルオロメタンシルホニル) - - 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シルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (tert - ブタンシルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (パーフルオロオクタンシルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (シクロヘキサシルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (ベンゼンシルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (p - フルオロベンゼンシルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (p - tert - ブチルベンゼンシルホニル) - - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (キシレンシルホニル) - - 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。

10

【 0 0 8 1 】

ビスルホン誘導体としては、ビスナフチルシルホニルメタン、ビストリフルオロメチルシルホニルメタン、ビスメチルシルホニルメタン、ビスエチルシルホニルメタン、ビスプロピルシルホニルメタン、ビスイソプロピルシルホニルメタン、ビス - p - トルエンシルホニルメタン、ビスベンゼンシルホニルメタン等のビスルホン誘導体を挙げることができる。

20

【 0 0 8 2 】

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

【 0 0 8 3 】

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

【 0 0 8 4 】

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

30

【 0 0 8 5 】

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

【 0 0 8 6 】

N - ヒドロキシイミド化合物のシ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シルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンシルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミドエタンシルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 1 - プロパンシルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 2 - プロパンシルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 1 - ペンタンシルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 1 - オクタンシルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド p - トルエンシルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド p - メトキシベンゼンシルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 2 - クロロエタンシルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミドベンゼンシルホン酸エステル、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シルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 1 - ナフタレンシルホン酸エステル、N - ヒドロキシスクシンイミド 2 - ナフタレンシルホン酸エステル、N - ヒドロキシ - 2 - フェニルスクシンイミドメタンシルホン酸エステル、N - ヒドロキシマレイミドメタンシルホン酸エステル、N - ヒドロキシマレイミドエタンシルホン酸エステル、N - ヒドロキシ - 2 - フ

40

50

エ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。

【 0 0 8 7 】

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 - t e r t - 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 - t e r t - 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 - t e r t - 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トリス (p - t e r t - 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 (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が好ましく用いられる。

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る用いることができる。

【 0 0 8 8 】

酸発生剤の添加量は、ベースポリマー 1 0 0 部に対して好ましくは 0 . 1 ~ 5 0 部、より好ましくは 0 . 5 ~ 4 0 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、5 0 部を超えると上層レジスト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。

【 0 0 8 9 】

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。

【 0 0 9 0 】

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。

【0091】

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-*sec*-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

20

【0092】

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。

【0093】

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、2*H*-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-*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、

30

40

50

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。

【0094】

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、トリス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、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。

【0095】

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、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。

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。

【0096】

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。

【0097】

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、前記の一般式(1)で示される重合体、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

10

20

30

40

50

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エステル類が挙げられ、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。

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及びこれらの混合溶剤が好ましく使用される。

【0098】

有機溶剤の配合量は、全ベースポリマー100部に対して200~10,000部が好ましく、特に300~5,000部とすることが好ましい。

10

【0099】

更に、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、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、該下層膜の上に少なくとも1層のフォトレジスト組成物のレジスト上層膜を形成して多層レジスト膜を形成し、該多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、更にパターンが形成された多層レジスト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。

20

【0100】

以下、図6を参照して、本発明のパターン形成方法について説明する。

先ず、レジスト下層膜12は、通常のフォトレジスト膜の形成法と同様にスピンコート法などで基板11上に形成することが可能である。スピン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、100~20,000nm、特に150~15,000nmとすることが好ましい。レジスト下層膜12を形成した後、その上にレジスト上層膜13を形成する(図6(A)参照)。

30

【0101】

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。酸素ガスエッチング耐性等の点から、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体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。

【0102】

なお、レジスト上層膜13として珪素原子を含有したものをを用いるのが好ましく、この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。

40

【0103】

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を形成する場合と同様に、スピンコート法などが好ましく用いられる。レジスト上層膜13をスピン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、多層レジスト膜のパターン回路領域の露光を行い(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。なお、図6(B)において13'は露光部分である。

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

50

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。

【0104】

次に、レジストパターンが形成されたレジスト上層膜13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などで、レジスト下層膜12のエッチングを行う(図6(D)参照)。このエッチングは常法によって行うことができる。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、CO₂、NH₃、SO₂、N₂、NO₂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。

10

【0105】

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SiO₂、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6(E)参照)。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。この時、レジスト上層膜は必要に応じ、除去した後に基板のエッチングをしても良いし、レジスト上層膜をそのまま残して基板のエッチングを行うこともできる。

【0106】

なお、図6に示すように、基板11は、被加工層11aとベース層11bとで構成されても良い。基板11のベース層11b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(a-Si)、p-Si、SiO₂、SiN、SiON、W、TiN、Al等で被加工層11aと異なる材質のものが用いられても良い。被加工層11aとしては、Si、SiO₂、SiON、SiN、p-Si、a-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プ膜が用いられ、通常50～10,000nm、特に100～5,000nm厚さに形成し得る。

20

【0107】

3層レジスト加工プロセスの場合は、図7に示したように、レジスト下層膜12とレジスト上層膜13との間に珪素原子を含有する中間膜14を介在させる(図7(A)参照)。この場合、中間膜14を形成する材料としては、ポリシルセスキオキサンをベースとするシリコンポリマーあるいはテトラオルソシリケートガラス(TEOS)のようなスピンコートによって作製される膜や、CVDで作製されるSiO₂、SiN、SiON膜を用いることができる。

30

この中間膜14の厚さとしては、10～1,000nmが好ましい。

なお、その他の構成は、図6の2層レジスト加工プロセスの場合と同様である。

【0108】

次に、図6の場合と同様にしてレジストパターンを形成する(図7(B)、(C)参照)。

次いで、レジストパターンが形成されたレジスト上層膜13をマスクにしてフロン系ガスを主体とするドライエッチングなどで、中間膜14のエッチングを行う(図7(D)参照)。このエッチングは常法によって行うことができる。フロン系ガスを主体とするドライエッチングの場合、CF₄、CHF₃、C₂F₆、C₃F₈、C₄F₁₀などを一般的に用いることができる。

40

【0109】

更に、中間膜14をエッチングした後、O₂又はH₂を主体とするドライエッチングなどで、レジスト下層膜のエッチングを行う(図7(E)参照)。この場合、O₂、H₂ガスに加えて、He、Arなどの不活性ガスや、CO、CO₂、NH₃、SO₂、N₂、NO₂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、図6の場合と同様に、例

50

例えば基板が SiO_2 、 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)。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。この時、レジスト上層膜は必要に応じ、除去した後に基板のエッチングをしてもよいし、レジスト上層膜をそのまま残して基板のエッチングを行うこともできる。

【実施例】

【0111】

以下、合成例、比較合成例、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。

10

【0112】

(合成例1)

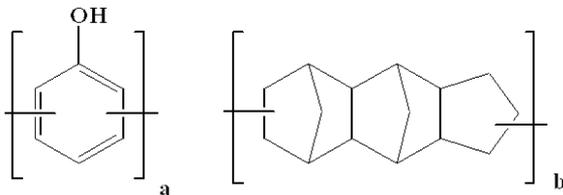
300 mLのフラスコにフェノール94 g (1モル)、トリフルオロメタンスルホン酸2 gを加え、50 で攪拌しながらトリシクロペンタジエン198 g (1モル)を加えた。

同温度で1時間攪拌後、150 にまで昇温、2時間攪拌し、反応を終了させた。未反応物を減圧蒸留で除去し、200 gの1,2-ジクロロエタンに溶解させ、水洗により触媒と金属不純物を除去し、1,2-ジクロロエタンを減圧除去することによって、248 gの下記ポリマー1を得た。

20

【0113】

【化14】



Polymer 1

【0114】

30

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりポリスチレン換算の分子量 (M_w)、分散度 (M_w/M_n) を求め、 $^1\text{H-NMR}$ 分析によりポリマー1中のフェノール (a) とジシクロペンタジエン (b) のモル比を以下の通りに求めた。

モル比 $a : b = 0.52 : 0.48$

分子量 (M_w) 6,800

分散度 (M_w/M_n) = 3.5

【0115】

(合成例2)

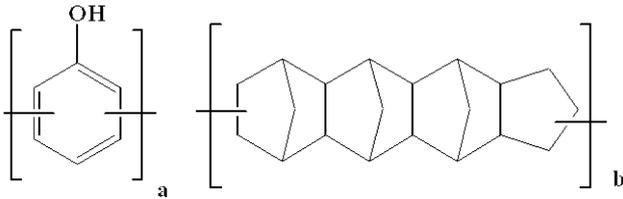
300 mLのフラスコにフェノール94 g (1モル)、トリフルオロメタンスルホン酸2 gを加え、50 で攪拌しながらテトラシクロペンタジエン264 g (1モル)を加えた。

40

同温度で1時間攪拌後、150 にまで昇温、2時間攪拌し、反応を終了させた。未反応物を減圧蒸留で除去し、200 gの1,2-ジクロロエタンに溶解させ、水洗により触媒と金属不純物を除去し、1,2-ジクロロエタンを減圧除去することによって、293 gの下記ポリマー2を得た。

【0116】

【化 1 5】



Polymer 2

【 0 1 1 7】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりポリスチレン換算の分子量 (Mw)、分散度 (Mw/Mn) を求め、¹H-NMR 分析によりポリマー 1 中のフェノール (a) とジシクロペンタジエン (b) のモル比を以下の通りに求めた。

モル比 a : b = 0.60 : 0.40

分子量 (Mw) 7,100

分散度 (Mw/Mn) = 3.9

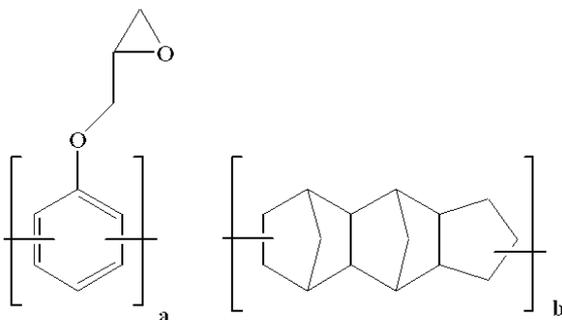
【 0 1 1 8】

(合成例 3)

1 L のフラスコに上記合成例 1 で得られたポリマー 1 (フェノール - トリシクロペンタジエン樹脂) 145 g、エピクロルヒドリン 300 g を入れ溶解させ、80 に加熱し、
 20 攪拌しながら 20% 水酸化ナトリウム 220 g を 3 時間かけて滴下し、1 時間の熟成攪拌の後、下層の食塩水を分離、未反応のエピクロルヒドリンを 150 加熱で蒸留除去した後 MIBK (メチルイソブチルケトン) を 300 g 加えて溶解させた後、水洗分離を 3 回繰り返して下層の水層を除去、乾燥濾過、150 加熱により MIBK を脱溶媒し、140 g の下記ポリマー 3 を得た。

【 0 1 1 9】

【化 1 6】



Polymer 3

【 0 1 2 0】

GPC により分子量 (Mw)、分散度 (Mw/Mn) を求め、¹H-NMR 分析により
 40 ポリマー 3 中のグリシジル置換フェノール (a) とジシクロペンタジエン (b) のモル比を以下の通りに求めた。

モル比 a : b = 0.52 : 0.48

分子量 (Mw) 7,200

分散度 (Mw/Mn) = 3.5

【 0 1 2 1】

(合成例 4)

1 L のフラスコに上記合成例 3 で得られたポリマー 3 (グリシジルエーテル置換フェノール - トリシクロペンタジエン樹脂) 165 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 400 mL に溶解させ、1 - アダマンタンカルボン酸 90 g とベンジルトリメチルアン
 50

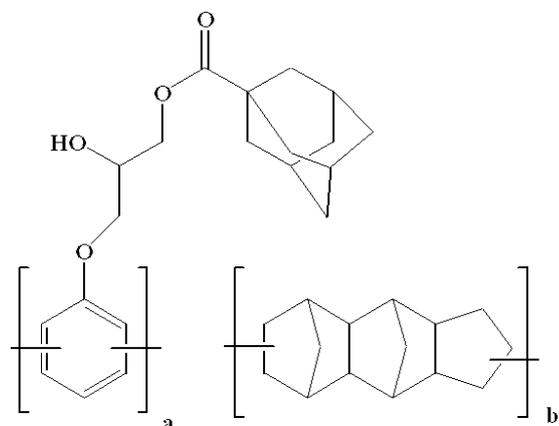
モニウムクロリド 2.8 g を添加し、100 で 24 時間反応させた。水洗分離を 3 回繰り返して下層の水層を除去、乾燥濾過し、減圧蒸留によりプロピレングリコールモノメチルエーテルを脱溶媒し、190 g のポリマー 4 を得た。

【0122】

GPC により分子量 (Mw)、分散度 (Mw/Mn) を求め、¹H-NMR 分析により、ポリマー 4 中のグリシジル基が開環し、1-アダマンタンカルボン酸によるアシル化が行われて下記構造の重合体であることを確認した。

【0123】

【化17】



Polymer 4

モル比 a : b = 0.52 : 0.48

分子量 (Mw) 7,900

分散度 (Mw/Mn) = 3.5

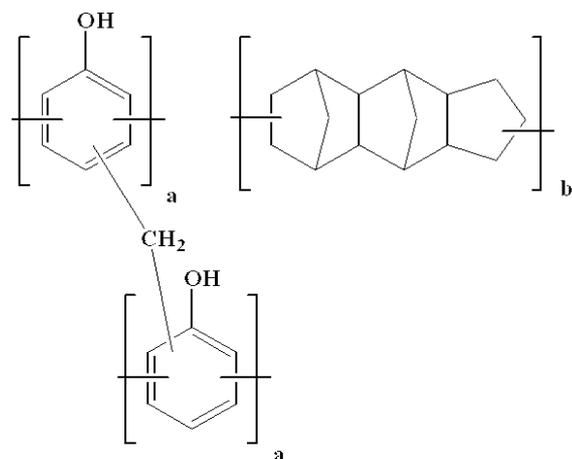
【0124】

(合成例 5)

1 L のフラスコに上記合成例 1 で得られたポリマー 1 (フェノール-トリシクロペンタジエン樹脂) 145 g、37%ホルマリン水溶液 75 g、シュウ酸 5 g を加え、100 で 24 時間攪拌させた。反応後メチルイソブチルケトン 500 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、165 g のポリマー 5 を得た。

【0125】

【化18】



Polymer 5

【0126】

GPCにより分子量 (M_w)、分散度 (M_w / M_n) を求めた。

モル比 $a : b = 0.52 : 0.48$

分子量 (M_w) 15,300

分散度 (M_w / M_n) = 5.1

【0127】

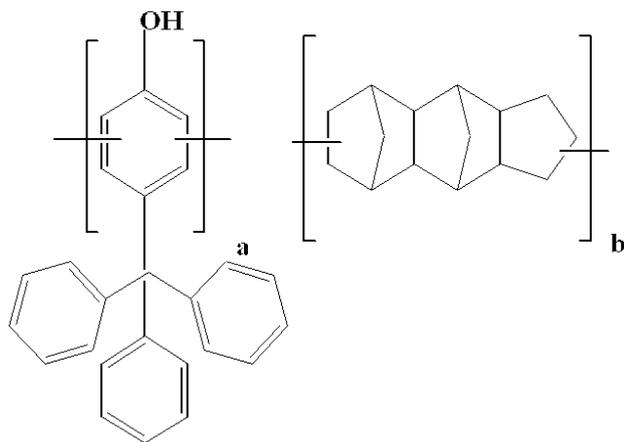
(合成例6)

500 mL のフラスコにブチルセルソルブ 100 g、トリチルフェノール 336 g (1 モル)、トリフルオロメタンスルホン酸 2 g を加え、50 で攪拌しながらトリシクロペンタジエン 198 g (1 モル) を加えた。

同温度で1時間攪拌後、150 にまで昇温、2時間攪拌し、反応を終了させた。未反応物を減圧蒸留で除去し、200 g の 1, 2 - ジクロロエタンに溶解させ、水洗により触媒と金属不純物を除去し、1, 2 - ジクロロエタンを減圧除去することによって、248 g の下記ポリマー6を得た。

【0128】

【化19】



Polymer 6

【0129】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によりポリスチレン換算の分子量 (M_w)、分散度 (M_w / M_n) を求め、 $^1\text{H-NMR}$ 分析によりポリマー6中のフェノール (a) とジシクロペンタジエン (b) のモル比を以下の通りに求めた。

モル比 $a : b = 0.52 : 0.48$

分子量 (M_w) 4,600

分散度 (M_w / M_n) = 4.5

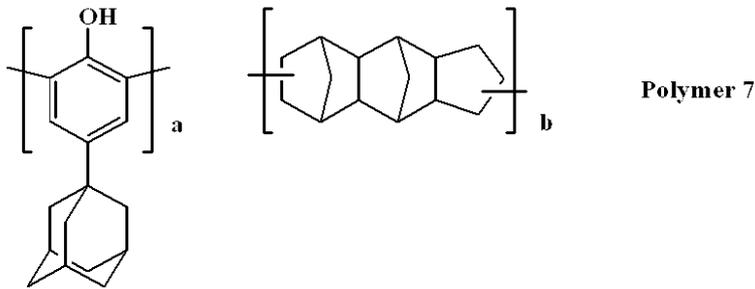
【0130】

[合成例7]

500 mL のフラスコにブチルセルソルブ 10 g、4-(1-アダマンチル)フェノール 22.8 g (0.1 モル)、トリフルオロメタンスルホン酸 0.2 g を加え、50 で攪拌しながらトリシクロペンタジエン 19.8 g (0.1 モル) を加えた。同温度で1時間攪拌後、150 にまで昇温、2時間攪拌し、反応を終了させた。未反応物を減圧蒸留で除去し、200 g の 1, 2 - ジクロロエタンに溶解させ、水洗により触媒と金属不純物を除去し、1, 2 - ジクロロエタンを減圧除去することによって、248 g の下記ポリマー7を得た。

【0131】

【化20】



【0132】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン換算の分子量（ M_w ）、分散度（ M_w/M_n ）を求め、 $^1\text{H-NMR}$ 分析によりポリマー7中のフェノール（a）とジシクロペンタジエン（b）のモル比を以下の通りに求めた。

モル比 $a : b = 0.54 : 0.46$

分子量（ M_w ）4,200

分散度（ M_w/M_n ）= 4.1

【0133】

[比較合成例1]

500 mLのフラスコに4-ヒドロキシスチレンを40 g、2-メタクリル酸-1-アダマンタンを160 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°C 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を4.1 g加え、 80°C 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°C で減圧乾燥し、白色重合体188 gを得た。

【0134】

得られた重合体を $^1\text{H-NMR}$ 、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比（モル比）

4-ヒドロキシスチレン：2-メタクリル酸-1-アダマンタン
= 0.32 : 0.68

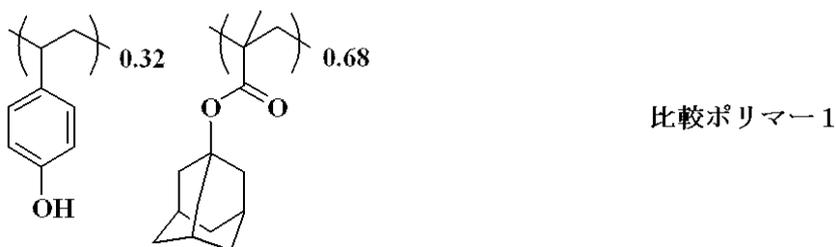
重量平均分子量（ M_w ）= 10,900

分子量分布（ M_w/M_n ）= 1.77

この重合体を比較ポリマー1とする。

【0135】

【化21】



【0136】

[実施例、比較例]

[レジスト下層膜材料の調製]

上記ポリマー1～5で示される樹脂、比較ポリマー1で示される樹脂、比較例2としてはm、p比が0.4、0.6で M_w 8000、 M_w/M_n 4.5のクレゾールノボラック樹脂（比較ポリマー2）、下記ブレンドオリゴマー1、ブレンドフェノール低核体1～3、下記AG1～3で示される酸発生剤、下記CR1,2で示される架橋剤を、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、

10

20

30

40

50

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材料（実施例 1～14、比較例 1、2）をそれぞれ調製した。

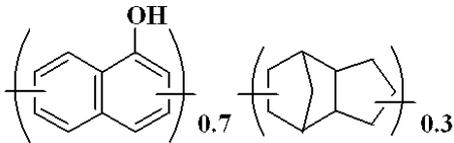
ポリマー 1～5：上記合成例 1～5 で得たポリマー

比較ポリマー 1：比較合成例 1 で得たポリマー

【0137】

ブレンドオリゴマー 1（下記構造式参照）

【化 2 2】



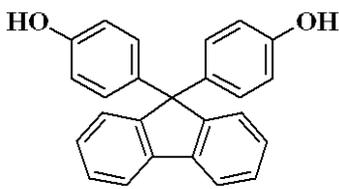
ブレンドオリゴマー 1
Mw=970 Mw/Mn=4.5

10

【0138】

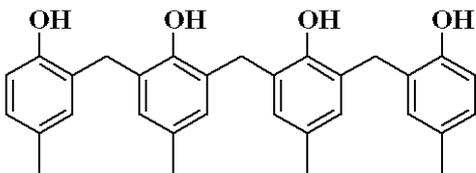
ブレンドフェノール低核体 1～3（下記構造式参照）

【化 2 3】

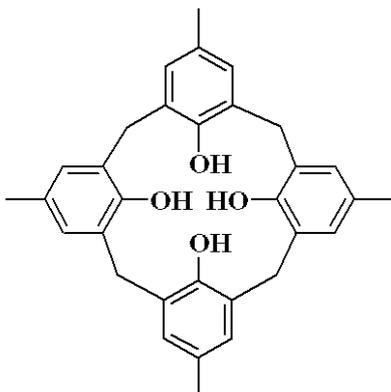


ブレンドフェノール低核体 1

20



ブレンドフェノール低核体 2



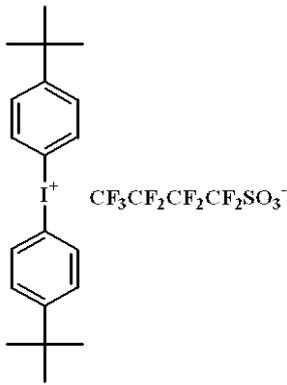
ブレンドフェノール低核体 3

30

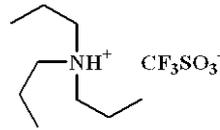
【0139】

酸発生剤：AG 1, 2, 3（下記構造式参照）

【化 2 4】

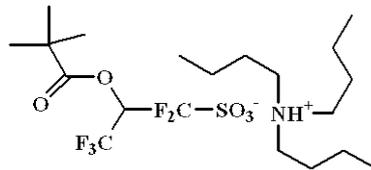


AG1



AG2

10



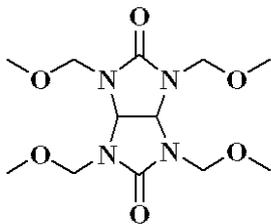
AG3

20

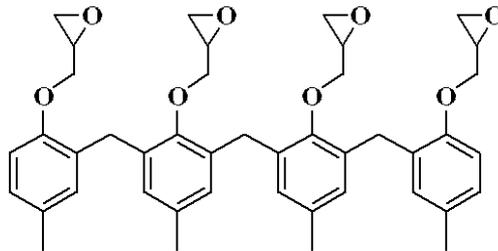
【 0 1 4 0】

架橋剤：CR1，2（下記構造式参照）

【化 2 5】



CR1



CR2

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）、

【 0 1 4 1】

上記で調製したレジスト下層膜材料（実施例 1～14、比較例 1、2）の溶液をシリコン基板上に塗布して、200℃で60秒間バークしてそれぞれ膜厚500nmのレジスト下層膜を形成した。

レジスト下層膜の形成後、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193nmにおける屈折率（n，k）を求め、その結果を表1に示した。

40

【 0 1 4 2】

【表 1】

No.	ポリマー (質量部)	架橋剤 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	溶媒 (質量部)	屈折率(193nm)	
					n値	k値
実施例 1 UDL1	ポリマー1 (20.0)	CR1 (4)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.62	0.30
実施例 2 UDL2	ポリマー2 (20.0)	CR1 (4)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.70	0.26
実施例 3 UDL3	ポリマー3 (20.0)	CR1 (4)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.63	0.30
実施例 4 UDL4	ポリマー4 (20.0)	CR1 (4)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.71	0.22
実施例 5 UDL5	ポリマー5 (20.0)	CR1 (4)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.72	0.21
実施例 6 UDL6	ポリマー1 (20.0) ブレンドフェノール低核体 1 (8.0)	—	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.60	0.26
実施例 7 UDL7	ポリマー1 (20.0) ブレンドフェノール低核体 2 (8.0)	CR1 (4)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.60	0.35
実施例 8 UDL8	ポリマー1 (20.0) ブレンドフェノール低核体 3 (8.0)	CR1 (4)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.60	0.36
実施例 9 UDL9	ポリマー1 (15.0) ブレンドオリゴマー(10)	CR1 (4)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.60	0.28
実施例 10 UDL10	ポリマー1 (20.0)	CR2 (10)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.60	0.33
実施例 11 UDL11	ポリマー1 (20.0)	CR1 (4)	AG2 (1)	PGMEA (100)	1.62	0.30
実施例 12 UDL12	ポリマー1 (20.0)	CR1 (4)	AG3 (1)	PGMEA (100)	1.62	0.31
実施例 13 UDL13	ポリマー6 (20.0)	CR1 (4)	AG3 (1)	PGMEA (100)	1.46	0.50
実施例 14 UDL14	ポリマー7 (20.0)	CR2 (10)	AG3 (1)	PGMEA (100)	1.64	0.202
比較例 1 UDL1	比較ポリマー1 (22.0)	CR1 (4)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.70	0.22
比較例 2 UDL2	比較ポリマー2 (22.0)	CR1 (4)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.32	0.68

10

20

30

【0143】

表 1 に示されるように、実施例 1 ~ 14 では、レジスト下層膜の屈折率の n 値が 1.6 ~ 1.8、k 値が 0.20 ~ 0.35 の範囲であり、2 層レジスト用の下層膜としても、3 層レジスト用の下層膜としても十分な反射防止効果を有し、特に 200 nm 以上の膜厚で十分な反射防止効果を発揮できるだけの最適な屈折率 (n) と消光係数 (k) を有することがわかる。

40

【0144】

次いで、ドライエッチング耐性のテストを行った。まず、前記屈折率測定に用いたものと同じ下層膜 (実施例 1 ~ 14、比較例 1、2) を作製し、これらの下層膜の CF_4 / CH_3F_3 系ガスでのエッチング試験として下記 (1) の条件で試験した。この場合、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、エッチング前後の下層膜及びレジストの膜厚差を測定した。結果を表 2 に示す。

50

【 0 1 4 5 】

(1) CF_4 / CHF_3 系ガスでのエッチング試験

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	1,000 W
ギャップ	9 mm
CHF_3 ガス流量	30 ml / min
CF_4 ガス流量	30 ml / min
Arガス流量	100 ml / min
時間	60 sec

10

【 0 1 4 6 】

【表 2】

下層膜	CF_4 / CHF_3 系ガスエッチング速度 (nm / min)
実施例 1	94
実施例 2	92
実施例 3	95
実施例 4	108
実施例 5	98
実施例 6	98
実施例 7	100
実施例 8	102
実施例 9	93
実施例 10	95
実施例 11	94
実施例 12	94
実施例 13	74
実施例 14	88
比較例 1	144
比較例 2	127

20

30

【 0 1 4 7 】

[レジスト上層膜材料の調製]

表 3 に示す組成で ArF 単層レジスト材料 (ArF 用 SL レジスト) を 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 3 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 ArF 単層レジスト材料を調製した。

40

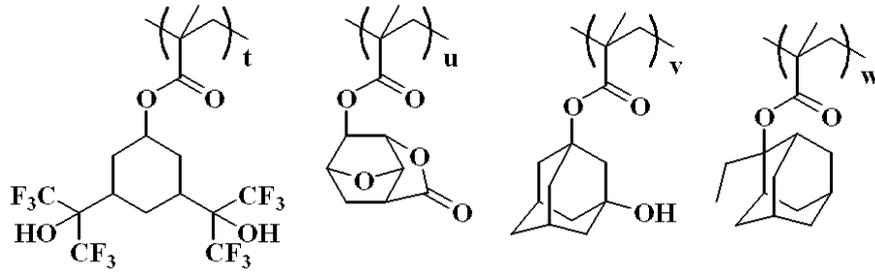
【 0 1 4 8 】

【表 3】

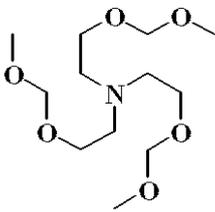
No.	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基性化合物 (質量部)	溶媒 (質量部)
ArF用 SLレジスト	ArF単層レジストポリマー1 (100)	PAG1 (4.4)	アミン (0.5)	PGMEA (1,500)

【0149】

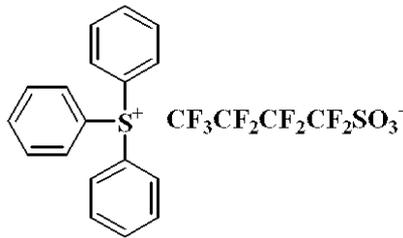
【化26】



(ArF単層レジストポリマー1)
($t=0.10, u=0.30, v=0.30, w=0.30$ Mw7,600)



アミン



PAG1

【0150】

表4に示す組成でArF珪素含有中間層材料を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4に示す割合で溶解させ、0.1 μ mのフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによってArF珪素含有中間層材料を調製した。

【0151】

【表4】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	架橋剤	溶媒 (質量部)
ArF用 Si含有中間層 材料(SOG)	ArF珪素含有中間層ポリマー1 (100)	AG1 (2.0)	—	PGMEA (2,500)

【0152】

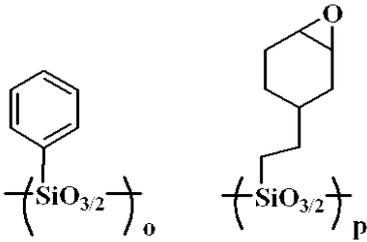
10

20

30

40

【化 2 7】



(ArF珪素含有中間層材 (1))
($o=0.23$, $p=0.77$ Mw=3,300)

10

【 0 1 5 3】

下層膜形成材料の溶液（実施例 1 ~ 14、比較例 1、2）を膜厚 300 nm の SiO_2 基板上に塗布して、200 で 60 秒間ベークして膜厚 300 nm の下層膜を形成した。

その上に珪素含有中間層材料溶液 SOG を塗布して 200 で 60 秒間ベークして膜厚 90 nm の中間層を形成し、ArF 単層レジスト材料溶液を塗布し、110 で 60 秒間ベークして膜厚 160 nm のフォトレジスト層を形成した。

次いで、ArF 露光装置（（株）ニコン製；S307E、NA0.85、0.93、2/3 輪体照明、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、ポジ型のパターンを得た。得られたパターンの 80 nm ラインアンドスペースのパターン形状を観察した。結果を表 5 に示す。

20

【 0 1 5 4】

次に、上記 ArF 露光と現像後にて得られたレジストパターンを SOG 膜に下記条件で転写した。エッチング条件（2）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	1,000 W
ギャップ	9 mm
CHF_3 ガス流量	20 ml/min
CF_4 ガス流量	60 ml/min
Ar ガス流量	200 ml/min
時間	30 sec

30

次に、SOG 膜に転写さ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下層膜に転写した。エッチング条件（3）は下記に示す通りである。

チャンパー圧力	450 m Torr
RF パワー	600 W
N_2 ガス流量	60 sccm
O_2 ガス流量	10 sccm
ギャップ	9 mm
時間	20 sec

40

【 0 1 5 5】

最後に上記（1）に示すエッチング条件で下層膜パターンをマスクにして SiO_2 基板を加工した。

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 5 にまとめた。

【 0 1 5 6】

【表 5】

No.	上層レジスト	現像後 パターン形状	SOG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
実施例1 UDL1	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例2 UDL2	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例3 UDL3	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例4 UDL4	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例5 UDL5	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例6 UDL6	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例7 UDL7	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例8 UDL8	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例9 UDL9	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例10 UDL10	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例11 UDL11	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例12 UDL12	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例13 UDL13	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例14 UDL14	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
比較例1 UDL1	ArF用SLレジスト	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 UDL2	ArF用SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	テーパー形状 と膜減り

10

20

30

【0157】

表2に示すように、本発明の下層膜の CF_4/CHF_3 ガスエッチングの速度は、比較例1、2よりも十分にエッチング速度が遅い。表5に示すように、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も良好であることが認められた。

【0158】

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。

【図面の簡単な説明】

【0159】

【図1】レジスト下層膜の消光係数 k を0.3で固定し、屈折率 n 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】レジスト下層膜の屈折率 n を1.5で固定し、消光係数 k 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反射率の関係を示すグラフである（露光波長を

40

50

193 nm、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】中間層の k 値を変化させたときの基板反射率を示すグラフである。

【図 4】k 値が 0.2 の場合における中間層と下層の膜厚を変化させたときの反射率変化を示すグラフである。

【図 5】k 値が 0.6 の場合における中間層と下層の膜厚を変化させたときの反射率変化を示すグラフである。

【図 6】本発明のパターン形成方法の一例を示す説明図で、(A)パターン形成前、(B)レジスト上層膜に露光、(C)レジスト上層膜にレジストパターン形成、(D)レジスト下層膜にパターン転写、(E)基板にパターン形成した状態の説明図である。

【図 7】本発明のパターン形成方法の一例を示す説明図で、(A)パターン形成前、(B)レジスト上層膜に露光、(C)レジスト上層膜にレジストパターン形成、(D)レジスト中間膜にパターン転写、(E)レジスト下層膜にパターン転写、(F)基板にパターン形成した状態の説明図である。

10

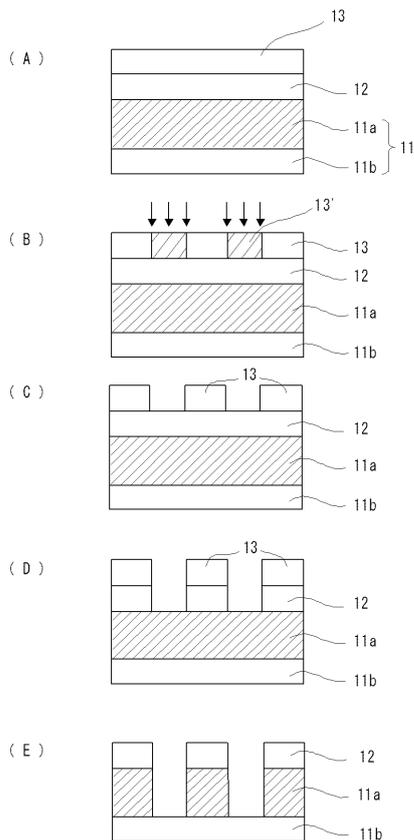
【符号の説明】

【0160】

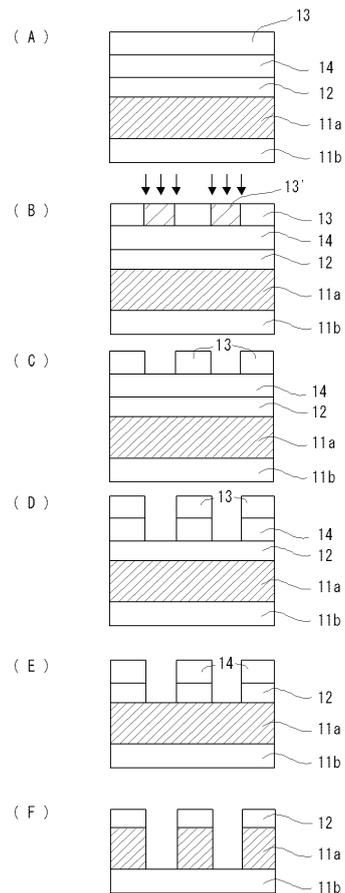
- 11 基板
- 11a 被加工層
- 11b ベース層
- 12 レジスト下層膜
- 13 レジスト上層膜
- 14 レジスト中間膜

20

【図 6】

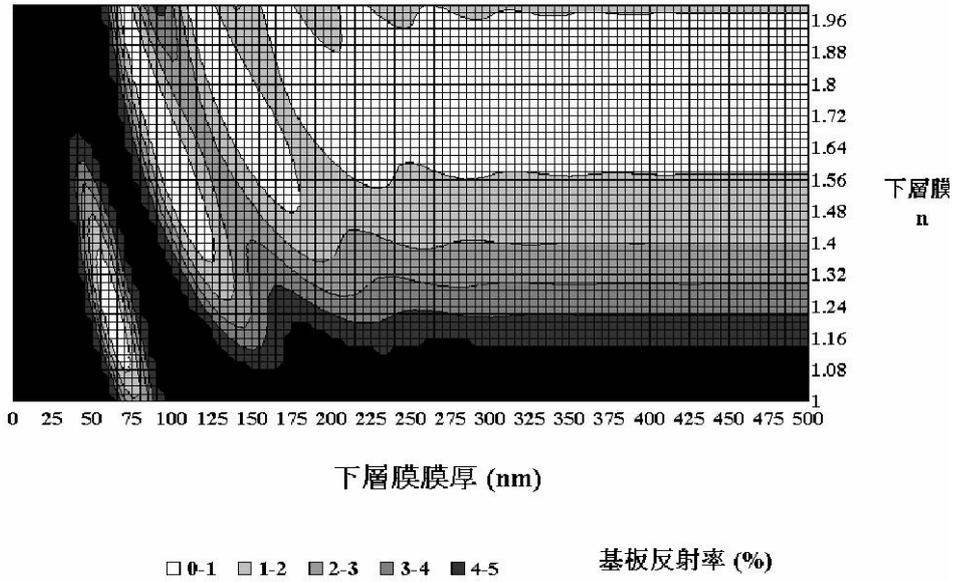


【図 7】



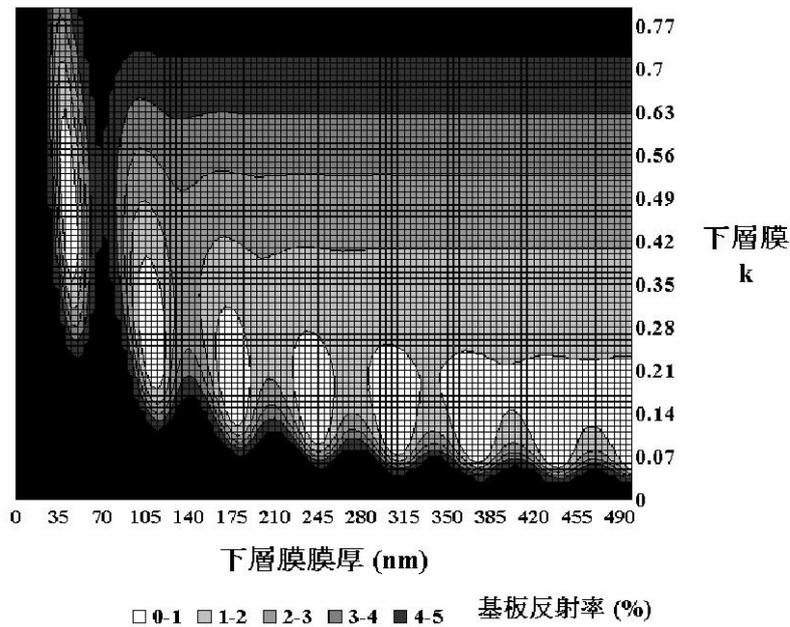
【 図 1 】

基板反射率 下層膜 $n=1.0-2.0$ 変化 $k=0.3$

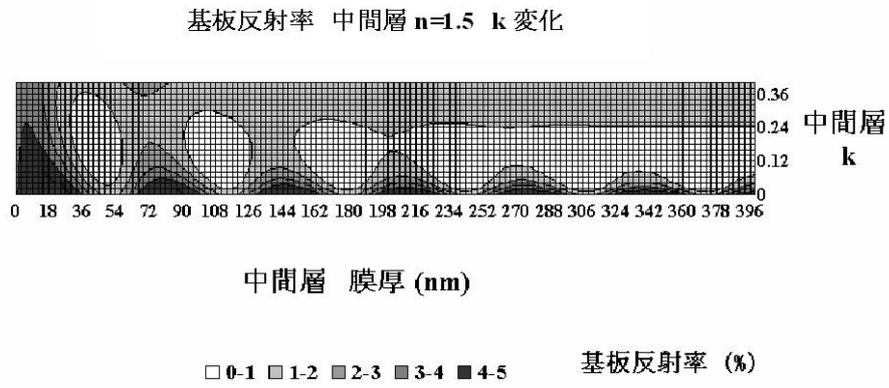


【 図 2 】

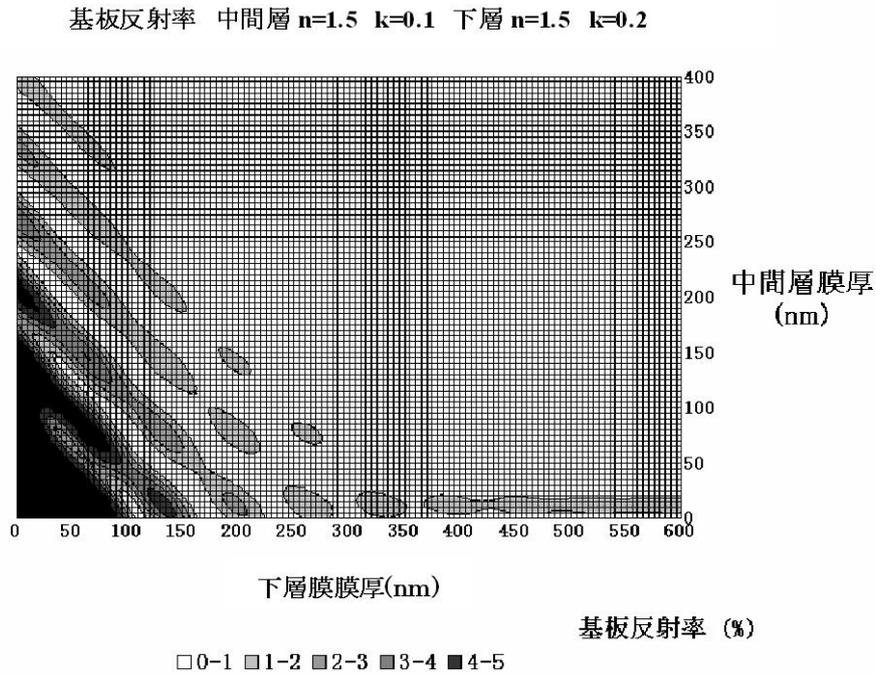
基板反射率 下層膜 $n=1.5$ $k=0-1.0$ 変化



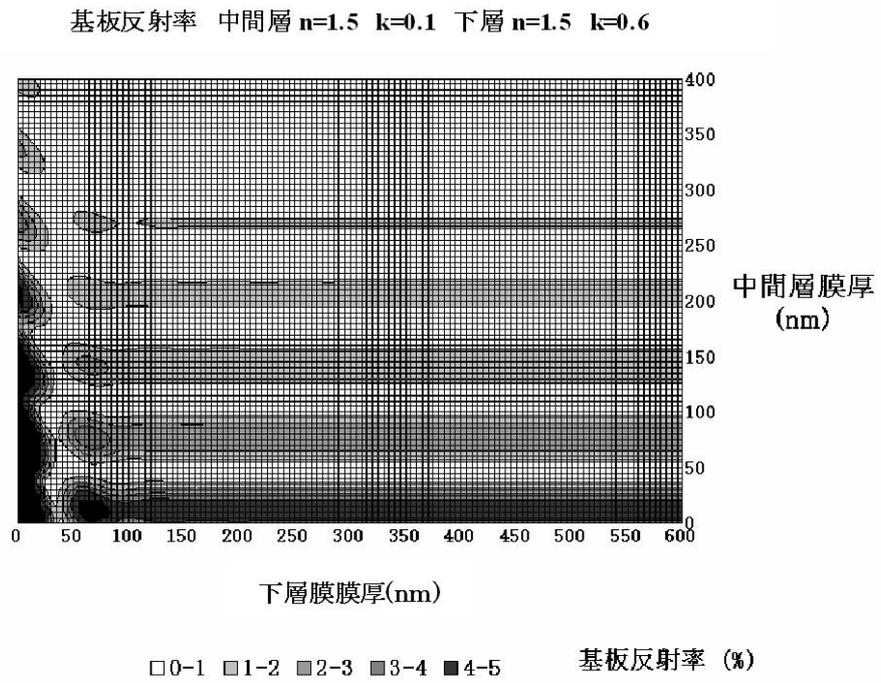
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 藤井 俊彦

新潟県上越市頸城区西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA09 AA17 AB16 AC04 AC08 CA48 CB28 CB32 CC17 CC20

DA21 DA34 FA41

4J032 CA43 CA45 CB04 CC03 CD00 CE05 CF06 CG00