

(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2008-268742

(P2008-268742A)

(43) 公開日 平成20年11月6日(2008.11.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/40 (2006.01)</b>	G03F 7/40 511	2H096
<b>H01L 21/027 (2006.01)</b>	H01L 21/30 502C	5F046

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2007-114492 (P2007-114492)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成19年4月24日 (2007. 4. 24)		富士フイルム株式会社
			東京都港区西麻布2丁目26番30号
		(74) 代理人	100115107
			弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100132986
			弁理士 矢澤 清純
		(72) 発明者	水谷 一良
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
			士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	吉留 正洋
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
			士フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	2H096 AA25 BA01 BA09 GA08 HA02
			HA05 HA30 JA04
			5F046 AA13 HA07 JA22

(54) 【発明の名称】 パターン形成用表面処理剤、及び該処理剤を用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 第一のレジスト膜上に第一のレジストパターンを形成した後、第一のレジストパターンの上に第二のレジスト膜を形成し第二のレジストパターンを形成するために、第一のレジストパターンに対して化学的な処理を行って第二のレジスト液に溶解しないように性状を変化させるフリージングプロセスにおいて、第一のレジストパターンが第二のレジスト液に溶解せず、第一のレジストパターンの寸法が変化しない、更には、第一のレジストパターンと第二のレジストパターンのドライエッチング耐性が同じであるという要件を満たすように、第一のレジストパターンに対して化学的な処理を行う為のフリージングプロセス用の表面処理剤及びそれを用いたパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 アミノ基および芳香族環を有する特定の化合物を含有するパターン形成用表面処理剤、及び、当該表面処理剤を用いたパターン形成方法。

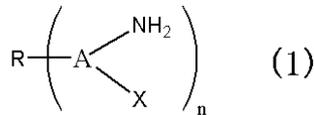
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

第一のレジスト膜上に第一のレジストパターンを形成した後、第一のレジストパターンの上に第二のレジスト膜を形成し第二のレジストパターンを形成する前工程に用いられる表面処理剤であって、該表面処理剤として、式(1)で表される化合物を含有することを特徴とするレジストパターン形成用表面処理剤。

## 【化 1】



10

式(1)において、Aは置換基を有していても良い芳香族環を表す。

Rは、水素原子、単結合、または、n価の有機基を表す。

nは1~8の整数を表す。ただし、Rが水素原子のとき、nは1であり、Rが単結合のとき、nは2である。

Xはアミノ基またはヒドロキシ基を表す。

## 【請求項 2】

式(1)で表される化合物が、X及び-NH<sub>2</sub>基が、それぞれ、Aとしての芳香族環を構成する、隣接している炭素原子に直接結合している化合物であることを特徴とする請求項1に記載のレジストパターン形成用表面処理剤。

20

## 【請求項 3】

式(1)で表される化合物が、nが2以上である化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載のレジストパターン形成用表面処理剤。

## 【請求項 4】

アルコール系溶剤、フッ化炭素系溶剤、飽和炭化水素系溶剤から選ばれる少なくとも1種の有機溶剤を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のレジストパターン形成用表面処理剤。

## 【請求項 5】

第一のレジスト組成物を用いて第一のレジストパターン形成する工程と、該レジストパターンを請求項1~4のいずれかに記載の処理剤で処理する工程と、該第一のレジストパターン上に第二のレジスト組成物を用いて第二のレジストパターンを形成する工程と、を有することを特徴とするレジストパターン形成方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにはその他のフォトアプリケーションのリソグラフィ工程に使用されるレジストパターン形成用の表面処理剤およびそれを用いたパターン形成方法に関するものである。

## 【0002】

特に波長が200nm以下の遠紫外線光を光源とする液浸式投影露光装置で露光するために好適なレジストパターン形成用の表面処理剤およびそれを用いたパターン形成方法に関するものである。

40

## 【背景技術】

## 【0003】

KrFエキシマレーザー(248nm)用レジスト以降、光吸収による感度低下を補うためにレジストの画像形成方法として化学増幅という画像形成方法が用いられている。ポジ型の化学増幅の画像形成方法を例に挙げ説明すると、露光で露光部の酸発生剤が分解し酸を生成させ、露光後のベーク(PEB: Post Exposure Bake)でその発生酸を反応触媒として利用してアルカリ不溶の基をアルカリ可溶基に変化させ、アル

50

カリ現象により露光部を除去する画像形成方法である。

【0004】

半導体素子の微細化に伴い露光光源の短波長化と投影レンズの高開口数（高NA）化が進み、現在では193nm波長を有するArFエキシマレーザーを光源とする露光機が開発されている。半導体素子の微細化の達成度は解像力により表すことができ、一般によく知られている様に次式で表すことができる。

【0005】

$$(\text{解像力}) = k_1 \cdot (\lambda / NA)$$

ここで  $\lambda$  は露光光源の波長、NAは投影レンズの開口数、 $k_1$ はプロセスに係数である。

【0006】

解像力を高める技術として、従来から投影レンズと試料の間に高屈折率の液体（以下、「液浸液」ともいう）で満たす、所謂、液浸法が提唱されている。

【0007】

この「液浸の効果」は  $\lambda_0$  を露光光の空気中での波長とし、 $n$  を空気に対する液浸液の屈折率、 $\theta$  を光線の収束半角とし  $NA_0 = \sin \theta$  とすると、液浸した場合、前述の解像力及び焦点深度は次式で表すことができる。

【0008】

$$(\text{解像力}) = k_1 \cdot (\lambda_0 / n) / NA_0$$

すなわち、液浸の効果は波長が  $1/n$  の露光波長を使用するのと等価である。言い換えれば、同じNAの投影光学系の場合、液浸により、焦点深度を  $n$  倍にすることができる。

【0009】

更に解像力を高める技術として、特殊なプロセスを用いたパターン形成方法が提案されている。これは、前述の解像力の式において、 $k_1$  を小さくすることに相当する。そのうちの一つがフリージングプロセスである（特許文献1、非特許文献1）

フリージングプロセスとは、例えば、特許文献1に記載されているように、第一のレジスト膜上に第一のレジストパターンを形成し、第一のレジストパターンの上に第二のレジスト膜を形成し、第二のレジストパターンを形成する工程のうち、第一のレジストパターンが第二のレジスト膜を形成する際に第二のレジスト液に溶解しない、あるいは第二のレジスト膜とミキシングしないように第一のレジストパターンの性状を化学的又は物理的な処理により変化させるプロセスのことを指す。この技術を用いることにより、所望のレジストパターンを二回に分割して形成することができ、通常露光プロセスと比較して2倍の解像力を実現させることができる。ここで、第一、第二とは図1に示されるような一層目、二層目を形成する工程の順序である。

【0010】

フリージングプロセスの公知例として前述した特許文献1が挙げられるが、この例では第一のレジストパターンを形成した後第一のレジストパターンに真空紫外線を照射し、第一のレジストパターンを第二のレジスト液に溶解しないように第一のレジストパターンの性状を変化させている。この方法では第一のレジストパターンの寸法が真空紫外線照射前後で変化してしまうことが本公知例中に明示されており、この問題に対して、真空紫外線照射による寸法変動を考慮に入れて第一のレジストパターンの寸法を補正することで対策をとっている。しかし、寸法変動量はレジストパターンの寸法により異なることが予測され、様々な寸法や形のパターンが存在する実際の半導体デバイスパターンに対して寸法の補正したマスクを設計することは現実的に不可能である。このため、フリージングプロセスに要求される基本特性として、(i) 第一のレジストパターンが第二のレジスト液に溶解しないことと、(ii) 第一のレジストパターンの性状変化前後で第一のレジストパターンの寸法が変化しないことを両立していることが必要である。さらには、通常、半導体回路の製造工程において、レジストパターンはそれ自体をマスクとして、基板上にパターンをエッチングにより転写するのに用いられる。この際、任意の1パターン内において、全てのレジストパターンのエッチング耐性が同じである事が要求される。従って、フリ

10

20

30

40

50

ージングプロセスにおいてはさらに、( i i i ) 第一のレジストパターンと第二のレジストパターンのドライエッチング耐性が同じであることが要求されるが、これら3つの特性を全て満たす材料及びプロセスはまだ見出されていない。

【特許文献1】特開2005-197349号公報

【非特許文献1】J. Vac. Sci. Technol. B 4, 426 (1986)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は上記事情に鑑みて成されたものであり、第一のレジスト膜上に第一のレジストパターンを形成した後、第一のレジストパターンの上に第二のレジスト膜を形成し第二のレジストパターンを形成するために、第一のレジストパターンに対して化学的な処理を行って第二のレジスト液に溶解しないように性状を変化させるフリージングプロセスにおいて、( i ) 第一のレジストパターンが第二のレジスト液に溶解せず、且つ( i i ) 第一のレジストパターンの寸法が変化しない、さらには、( i i i ) 第一のレジストパターンと第二のレジストパターンのドライエッチング耐性が同じであるという全ての要件を満たすように、第一のレジストパターンに対して化学的な処理を行う為のフリージングプロセス用の表面処理剤およびそれを用いたパターン形成方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

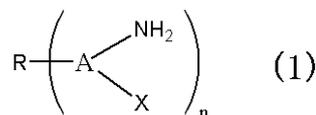
【0012】

上記課題は、下記の構成により解決された。

( 1 ) 第一のレジスト膜上に第一のレジストパターンを形成した後、第一のレジストパターンの上に第二のレジスト膜を形成し第二のレジストパターンを形成する前工程に用いられる表面処理剤であって、該表面処理剤として、下記一般式( 1 )で表される化合物を含有することを特徴とするパターン形成用表面処理剤。

【0013】

【化1】



【0014】

式( 1 )において、Aは置換基を有していても良い芳香族環を表す。

【0015】

Rは、水素原子、単結合、または、n価の有機基を表す。

【0016】

nは1~8の整数を表す。ただし、Rが水素原子のとき、nは1であり、Rが単結合のとき、nは2である。

【0017】

Xはアミノ基またはヒドロキシ基を表す。

( 2 ) 式( 1 )で表される化合物が、X及び-NH<sub>2</sub>基が、それぞれ、Aとしての芳香族環を構成する、隣接している炭素原子に直接結合している化合物であることを特徴とする請求項1に記載のレジストパターン形成用表面処理剤。

( 3 ) 式( 1 )で表される化合物が、nが2以上である化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載のレジストパターン形成用表面処理剤。

( 4 ) アルコール系溶剤、フッ化炭素系溶剤、飽和炭化水素系溶剤から選ばれる少なくとも1種の有機溶剤を含有することを特徴とする上記( 1 )~( 3 )のいずれかに記載のレジストパターン形成用表面処理剤。

( 5 ) 第一のレジスト組成物を用いて第一のレジストパターン形成する工程と、該レジストパターンを上記( 1 )~( 4 )のいずれかに記載の処理剤で処理する工程と、該第一の

10

20

30

40

50

レジストパターン上に第二のレジスト組成物を用いて第二のレジストパターンを形成する工程と、を有することを特徴とするレジストパターン形成方法。

(6)式(1)において、分子量が100~1000の化合物を含有することを特徴とする上記(1)~(4)のいずれかに記載のレジストパターン形成用表面処理剤。

(7)式(1)において、Rの構造中に芳香族環を有する化合物を含有することを特徴とする上記(6)に記載のレジストパターン形成用表面処理剤。

(8)式(1)において、Rの炭素数が環を形成している炭素数を除いて1~30である化合物を含有することを特徴とする上記(7)に記載のレジストパターン形成用表面処理剤。

【発明の効果】

10

【0018】

第一レジストパターンと第二のレジスト液が相溶せず、第一レジストパターンと第二のレジストパターンのドライエッチング耐性が同一で、第一のレジストパターン寸法がフリージング処理前後で変化しないレジストパターン形成用表面処理剤等を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下に本発明の処理剤について詳しく説明する。

尚、本明細書に於ける基(原子団)の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基(無置換アルキル基)のみならず、置換基を有するアルキル基(置換アルキル基)をも包含するものである。

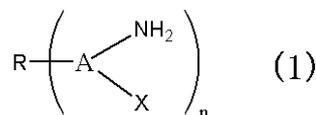
20

【0020】

本発明のレジストパターン形成用表面処理剤は、式(1)で表される化合物を含有する。

【0021】

【化2】



30

【0022】

式(1)において、Aは置換基を有していても良い芳香族環を表す。

【0023】

Rは、水素原子、単結合、または、n価の有機基を表す。

【0024】

nは1~8の整数を表す。ただし、Rが水素原子のとき、nは1であり、Rが単結合のとき、nは2である。

【0025】

Xはアミノ基またはヒドロキシ基を表す。

40

【0026】

式(1)の化合物の分子量は特に制限はないが、好ましくは100~1000で、特に好ましくは100~700である。即ち、第一のレジストパターンの寸法太り抑制の点で、分子量1000以下が好ましく、700以下がより好ましい。

【0027】

式(1)においてnは1~8の整数を表し、好ましくは2以上4以下であり、更に好ましくは2または3である。

【0028】

nが2以上である場合、同一または異なる樹脂間を処理剤で架橋することができ、その結果、第一のレジストパターンの第二レジスト液への溶解を抑制することができる。

50

## 【0029】

また、 $n$ が4以下で未反応のアミノ基および官能基 $X$ の数を抑制することができ、更に $n$ が3以下で未反応のアミノ基および官能基 $X$ の数をより抑制することができる。

## 【0030】

$R$ は、 $n$ 価の有機基を表す。 $n$ 価の有機基( $R$ )としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニルアミノ基などにおける任意の水素原子を $n-1$ 個除いた $n$ 価の有機基を挙げるることができる。

## 【0031】

ここで、アルキル基は、置換基を有していてもよく、アルキル鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有していてもよい。具体的にはメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -ドデシル基、 $n$ -テトラデシル基、 $n$ -オクタデシル基などの直鎖アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、 $t$ -ブチル基、ネオペンチル基、2-エチルヘキシル基などの分岐アルキル基などを挙げるることができる。

10

## 【0032】

シクロアルキル基は、置換基を有していてもよく、多環でもよく、環内に酸素原子を有していてもよい。具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などを挙げるることができる。

## 【0033】

アリール基としては、置換基を有していてもよく、例えばフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

20

## 【0034】

アラルキル基は、置換基を有していてもよく、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基などが挙げられる。

## 【0035】

アルケニル基は、上記アルキル基、シクロアルキル基の任意の位置に2重結合を有する基等が挙げられる。

## 【0036】

アルコキシ基及びアルコキシカルボニルアミノ基に於けるアルコキシ基は、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基等が挙げられる。

30

## 【0037】

上記各有機基が有してもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、カルボニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノアシル基などが挙げられる。アリール基、シクロアルキル基などにおける環状構造については、更なる置換基としてはアルキル基などを挙げるることができる。アミノアシル基については、更なる置換基として1または2のアルキル基などを挙げるることができる。

## 【0038】

有機基( $R$ )として好ましいものは、 $R$ の炭素数が環を形成している炭素数を除いて1~30であり、より好ましくは4~20である。更に、 $R$ において有機基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換されている方が好ましい。

40

## 【0039】

また、 $R$ の構造中に芳香族環を有するものも好ましい。例えば、単環性芳香族のベンゼン誘導体、芳香族環が複数個連結した化合物(ナフタレン、アントラセン、テトラセン等)、非ベンゼン系芳香族誘導体等で、非ベンゼン系芳香族誘導体の例としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、ベンゾチオフェン残基等を挙げるることができる。

## 【0040】

50

Aは置換基を有していても良い芳香族環を表す。芳香族環(A)としては、例えば、単環性芳香族のベンゼン誘導体、芳香族環が複数個連結した化合物(ナフタレン、アントラセン、テトラセン等)、非ベンゼン系芳香族誘導体等で、非ベンゼン系芳香族誘導体の例としては、ピロール残基、フラン残基、チオフェン残基、インドール残基、ベンゾフラン残基、ベンゾチオフェン残基等を挙げることができる。

【0041】

Aとしての芳香族環の環骨格を構成する原子数は5~12が好ましく、6がより好ましい。

【0042】

芳香族環(A)は、式(1)に示す-NH<sub>2</sub>及びX以外の置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニルアミノ基、シアノ基等を挙げることができる。

10

【0043】

これらの置換基の詳細は、有機基(R)についての説明における各基におけるものと同様である。

【0044】

芳香族環(A)として好ましいものは、アミノ基およびXと直接結合している炭素原子に隣接する炭素原子すべてが無置換であることである。

20

【0045】

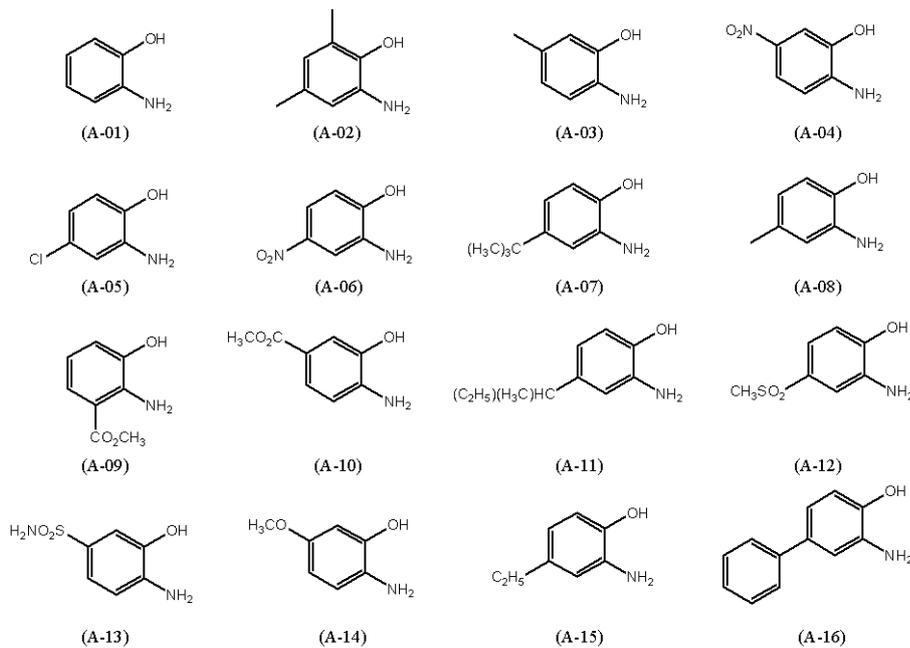
式(1)で表される化合物の量は、処理剤の全量に対して、好ましくは0.1~100質量%、より好ましくは2~95質量%、更に好ましくは5~90質量%である。

【0046】

以下に、式(1)で表される化合物として、化合物(A-01)~(A-57)及び化合物(B-01)~(B-53)を例示するが、これらに限定されるものではない。

【0047】

【化3】

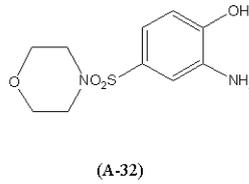
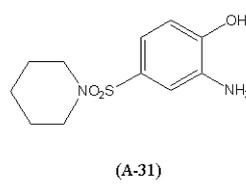
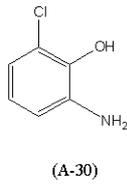
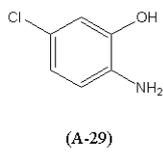
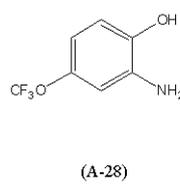
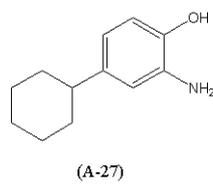
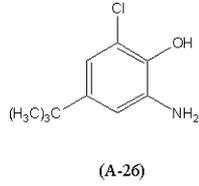
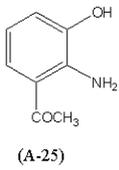
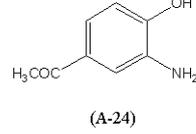
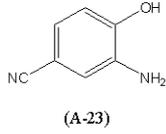
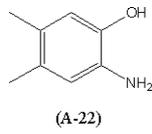
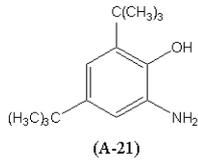
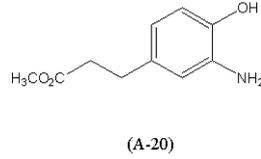
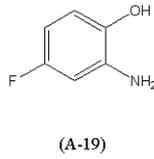
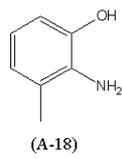
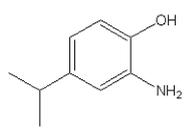


30

40

【0048】

## 【化 4】

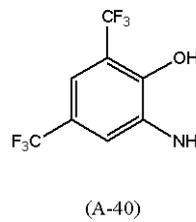
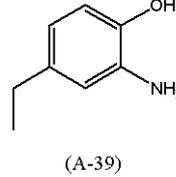
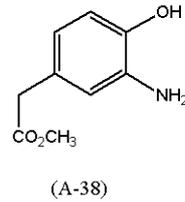
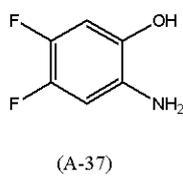
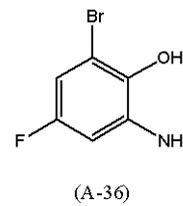
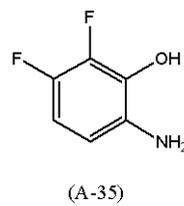
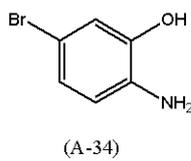
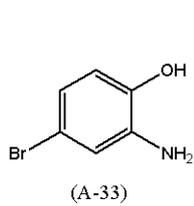


10

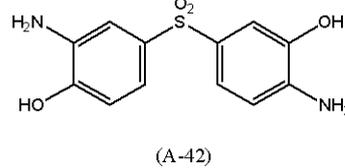
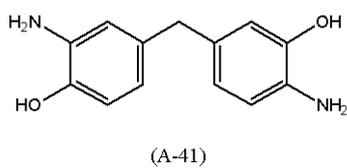
20

## 【 0 0 4 9 】

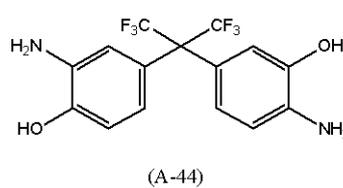
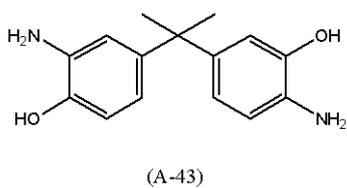
## 【化 5】



30

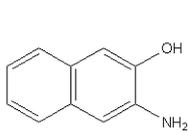


40

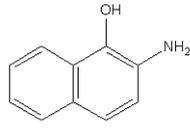


## 【 0 0 5 0 】

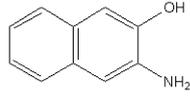
【化6】



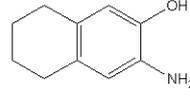
(A-45)



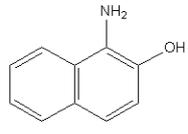
(A-46)



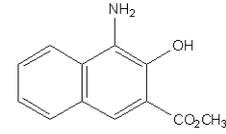
(A-47)



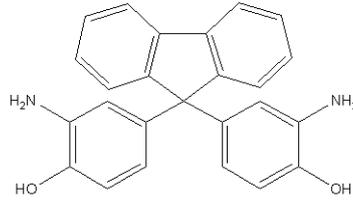
(A-48)



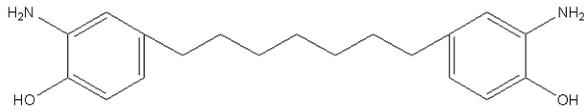
(A-49)



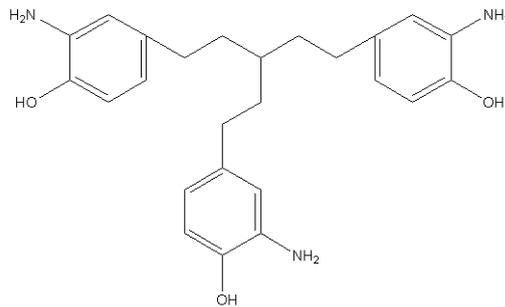
(A-50)



(A-51)



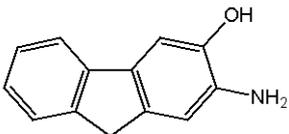
(A-52)



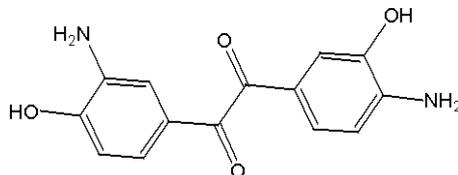
(A-53)

【0051】

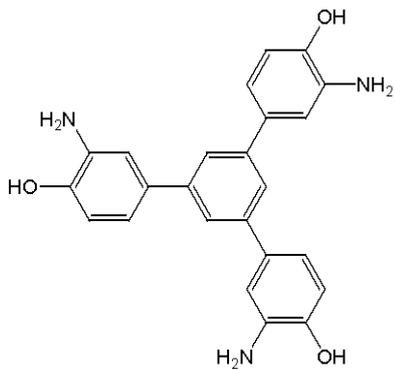
【化7】



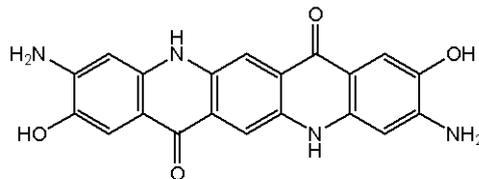
(A-54)



(A-55)



(A-56)



(A-57)

【0052】

10

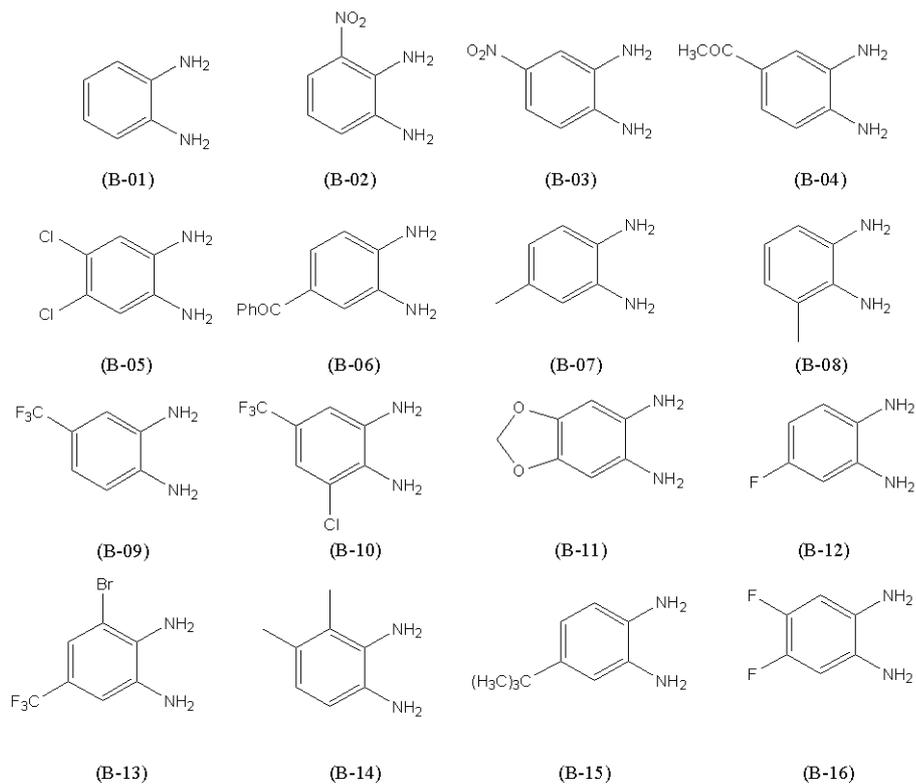
20

30

40



## 【化 9】

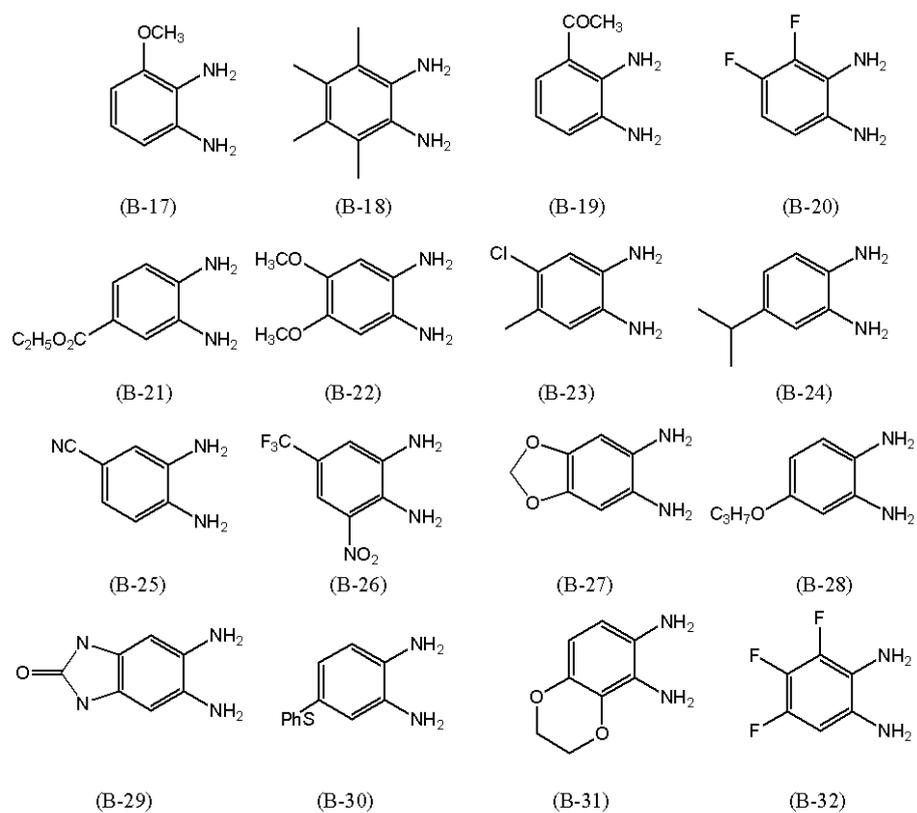


10

20

## 【 0 0 5 4 】

## 【化 1 0】

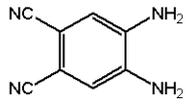


30

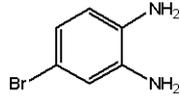
40

## 【 0 0 5 5 】

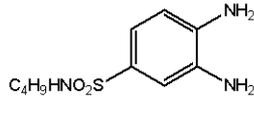
## 【化 1 1】



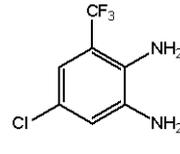
(B-33)



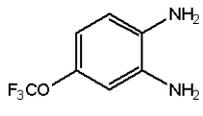
(B-34)



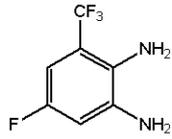
(B-35)



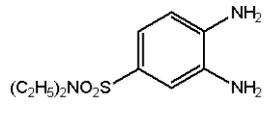
(B-36)



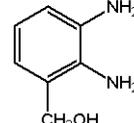
(B-37)



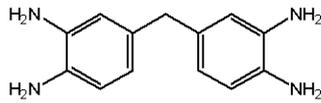
(B-38)



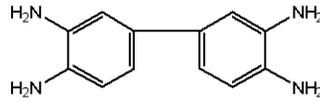
(B-39)



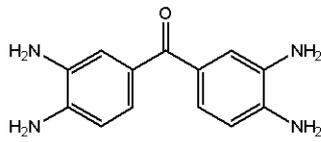
(B-40)



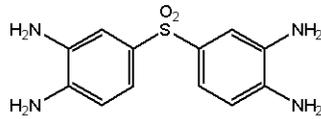
(B-41)



(B-42)



(B-43)



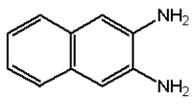
(B-44)

10

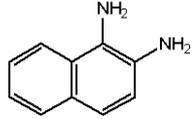
20

## 【 0 0 5 6 】

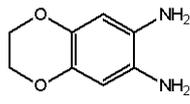
【化 1 2】



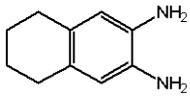
(B-45)



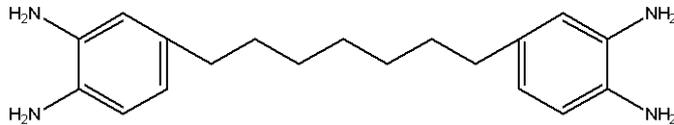
(B-46)



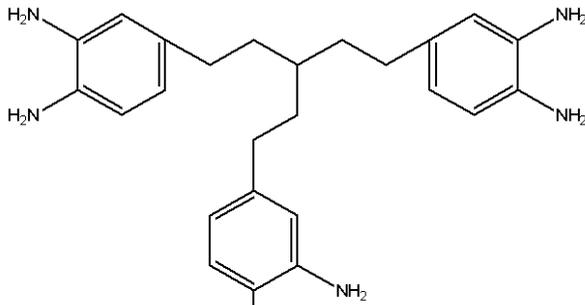
(B-47)



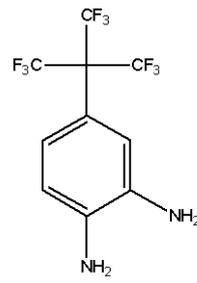
(B-48)



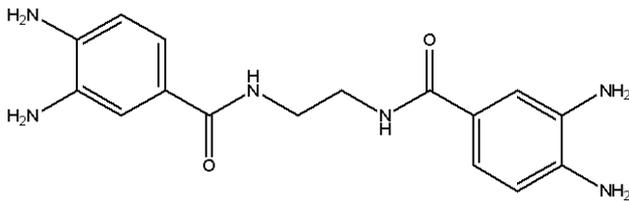
(B-49)



(B-50)



(B-51)



(B-52)

10

20

30

【 0 0 5 7 】



もよい。

【0059】

さらに、本発明の処理剤は、第一のレジストパターンの溶解性制御のため、有機溶剤を含有することが好ましい。このような有機溶剤としては、第一のレジストパターンを溶解しなく、かつ、式(1)で表される化合物を溶解する溶剤であれば、いずれも使用できる。ここで、第1のレジストパターンを溶解しないとは、23条件下、膜厚0.2 $\mu$ m、200nmのラインアンドスペースパターンを形成し、これを10分間有機溶剤に浸漬したときに、パターンの寸法変動およびパターンの高さ変動が共に $\pm 0.5\%$ 以内であることを示す。このような溶剤としてはアルコール系溶剤、フッ素系溶剤、飽和炭化水素系溶剤等が挙げられ、その中でも処理剤の溶解性の観点からアルコール系溶剤が好ましい。また、溶剤の含水率は40モル%以下が好ましく、より好ましくは10モル%以下、更に好ましくは5モル%以下である。

10

【0060】

アルコール系溶剤は、環境安全性、保存安定性、人体への安全性の観点から、1価アルコールが好ましい。これらは1種または2種以上混合して用いることができる。

【0061】

一価のアルコールの具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール、2-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、n-デカノール、3-メチル-3-ペンタノール、2,3-ジメチル-2-ペンタノール、4-フェニル-2-メチル-2-ヘキサノール、1-フェニル-2-メチル-2-プロパノール、s-アミルアルコール、t-アミルアルコール、イソアミルアルコール、2-エチル-1-ブタノール、n-ウンデカノール等が挙げられる。

20

【0062】

その中でも、アルコールの炭素数は5~11が好ましく、さらに好ましくは7~9である。溶剤の揮発の抑制の点で炭素数5以上が好ましく、炭素数7以上がより好ましい。

【0063】

炭素数が5~11のアルコールの具体例としては、tert-ペンチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-ヘプチルアルコール、2-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、n-デカノール、3-メチル-3-ペンタノール、2,3-ジメチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、n-ウンデカノール等が挙げられる。炭素数が7~9のアルコールの具体例としては、n-ヘプチルアルコール、2-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、3-メチル-3-ペンタノール、2,3-ジメチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール等が挙げられる。

30

【0064】

フッ素系溶剤としては、パーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロテトラヒドロフラン、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロテトラペンチルアミン、パーフルオロテトラヘキシルアミン等を用いることができる。これらの有機溶剤は1種または2種以上混合して用いることができる。また、分子中のフッ素の含有量は40~80質量%が好ましく、より好ましくは50~80質量%である。

40

【0065】

その中でも、フッ素系溶剤の炭素数は7~12が好ましく、さらに好ましくは9~12である。溶剤の揮発の抑制の点で炭素数7以上が好ましく、炭素数9以上がより好ましい。

【0066】

炭素数が7~12のフッ素系溶剤の具体例としては、パーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロヘプタン、パーフルオロトリブチルアミン等が挙げられる。

50

炭素数が 9 ~ 11 のフッ素系溶剤の具体例としては、パーフルオロトリブチルアミン等が挙げられる。

【0067】

飽和炭化水素系溶媒としてはペンタン、2-メチルブタン、3-メチルペンタン、ヘキサン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、ヘプタン、オクタン、2,2,4-トリメチルペンタン、2,2,3-トリメチルヘキサン、デカン、ウンデカン、ドデカン、2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン、トリデカン、ペンタデカン、テトラデカン、ヘキサデカン等を用いることができる。これらの有機溶剤は1種または2種以上混合して用いることができる。

【0068】

飽和炭化水素系溶剤の炭素数は6~10が好ましく、さらに好ましくは7~9である。溶剤の揮発の抑制の点で炭素数6以上が好ましく、炭素数7以上がより好ましい。

【0069】

炭素数が6~10の飽和炭化水素系溶剤の具体例としては、ヘキサン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、ヘプタン、オクタン、2,2,4-トリメチルペンタン、2,2,3-トリメチルヘキサン、ノナン、デカン等が挙げられる。炭素数が7~9の飽和炭化水素系溶剤の具体例としては、ヘプタン、オクタン、2,2,4-トリメチルペンタン、2,2,3-トリメチルヘキサン、ノナン等が挙げられる。

【0070】

有機溶剤は、第1のレジストパターンを溶解せず、本発明の一般式(1)で表される化合物を溶解する限り、アルコール系溶剤、フッ素系溶剤、飽和炭化水素系溶剤等以外の有機溶剤を用いてもよいが、これらの溶剤を80質量%以上、好ましくは100質量%用いることが好ましい。

【0071】

他の有機溶剤としては、エステル系、エーテル系、ケトン系、アミド系、芳香族炭化水素系、環状ケトン系の中から任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。例えば、乳酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシプロピオン酸メチルなどのエステル類や、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、またはモノフェニルエーテルなどのエーテル類およびその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノンなどのケトン類などを挙げることができる。

【0072】

有機溶剤の使用量は、一般式(1)で表される化合物を溶解する限り特に限定しないが、一般式(1)で表される化合物に対して、通常0~99質量%、好ましくは5~95質量%、更に好ましくは10~90質量%である。

【0073】

さらに、本発明の処理剤は、第一のレジストパターンとの反応を促進するため、必要に応じて酸又は加熱により酸を発生する化合物、又は塩基を含んでも良い。

【0074】

添加する酸としては、カルボン酸やスルホン酸等の低分子酸を用いることができ、好ましくは、その一部がフッ素化されたカルボン酸やその一部がフッ素化されたスルホン酸等の低分子酸が挙げられる。具体的には、トリフルオロブタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸、パーフルオロベンゼンスルホン酸などが挙げられる。

【0075】

加熱により酸を発生する化合物としては、この分野において公知の種々の化合物を使用することができる。例えば、スルホニウム塩型化合物、アニリニウム塩型化合物、ピリジニウム塩型化合物、ホスホニウム塩型化合物、ヨードニウム塩型化合物などの既知化合物が挙げられる。これらのオニウム塩型化合物の対アニオンとしては、 $SbF_6^-$ 、 $BF_4^-$

10

20

30

40

50

、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 、トルエンスルホネート、トリフレートなどを挙げることができる。酸を発生する温度としては、通常200以下であり、好ましくは160以下である。

【0076】

酸または加熱により酸を発生する化合物の添加量は、処理剤の全量に対して、一般的に0.01~20質量%、好ましくは0.1~10質量%である。

【0077】

また、本発明の処理剤は、種々の界面活性剤を含有することが好ましい。界面活性剤としては、本分野において公知の種々の界面活性剤を使用することができ、例えば、イオン性や非イオン性のフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤等を用いることができる。これらのフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号公報、特開昭61-226746号公報、特開昭61-226745号公報、特開昭62-170950号公報、特開昭63-34540号公報、特開平7-230165号公報、特開平8-62834号公報、特開平9-54432号公報、特開平9-5988号公報、米国特許第5405720号明細書、同5360692号明細書、同5529881号明細書、同5296330号明細書、同5436098号明細書、同5576143号明細書、同5294511号明細書、同5824451号明細書記載の界面活性剤を挙げることができる。下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

10

【0078】

添加する塩基としては、有機アミン類等の低分子塩基を用いることができ、好ましくは、三級アミンが挙げられる。具体的には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、トリスプロピルアミン、トリスブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、2,3'-(p-トリルアミノ)ジエタノール、ジアザピシクロウンデセン、ジアザピシクロノネンなどが挙げられる。

20

【0079】

塩基または加熱により塩基を発生する化合物の添加量は、処理剤の全量に対して、一般的に0.01~20質量%、好ましくは0.1~10質量%である。

【0080】

使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431、4430(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F176、F189、R08(大日本インキ化学工業(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)、PF6320、PF6520(OMNOVA社製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。

30

【0081】

また、界面活性剤としては、上記に示すような公知のもの他に、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたフルオロ脂肪族基を有する重合体を用いた界面活性剤を用いることが出来る。フルオロ脂肪族化合物は、特開2002-90991号公報に記載された方法によって合成することが出来る。

40

【0082】

また、本発明では、フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を使用することもできる。

【0083】

これら界面活性剤は、単独で使用してもよいし、また、いくつかの組み合わせで使用してもよい。

【0084】

界面活性剤の使用量は、処理剤の全量に対して、好ましくは0.0001~2質量%、より好ましくは0.001~1質量%である。

【0085】

50

処理剤に界面活性剤を添加することによって、処理剤を塗布する場合の塗布性が向上する。

【0086】

処理剤には、必要に応じてさらに光酸発生剤、光増感剤、前記の酸以外のフリージング反応促進剤、樹脂等を含有させることができる。

<第1のレジスト>

本発明においては、第一のレジスト膜上に第一のレジストパターンを形成した後、一般式(1)で表される化合物を含む処理剤と第一のレジストとの酸または塩基触媒アミド化反応を制御し、第一のレジストパターンを第二のレジスト液に溶解しないように性状を変化させることが重要である。前記エステル化反応の制御は、前記処理剤の性状のみならず、前記第一のレジストの性状および/又は前記処理剤を作用させる際のプロセス条件を変化させることによって達成できる。

10

【0087】

前記第一のレジストとしては、ポジ型レジストおよびネガ型レジストのいずれであっても良いが、処理剤との反応性を向上させる目的で、ポジ型レジストであることが好ましい。ここで、「ポジ型レジスト」とは露光部分が現像液に溶解するレジストのことを指し、「ネガ型レジスト」とは非露光部分が現像液に溶解するレジストのことを指す。ポジ型レジストでは、露光部分の現像液に対する溶解性を高めるために、極性変換等の化学反応を利用しており、一方のネガ型レジストでは、架橋反応や重合反応等の分子間の結合生成を利用している。

20

【0088】

前記ポジ型レジストは酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂(A)、及び、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することが好ましい。

【0089】

前記樹脂(A)としては、一般式(1)で表される化合物を含む処理剤と酸または塩基触媒アミド化反応を起こし、第一のレジストパターンを第二のレジスト液に溶解しないように性状を変化させる為に、第一のレジストパターンを形成するプロセス中に化学反応によりカルボン酸が生成するものであることが好ましい。カルボン酸を含む樹脂はパターン形成前に予め第一のレジスト中に含まれていても良い。

30

【0090】

前記第一のレジストパターンに含まれる樹脂(A)は、酸の作用により分解してアルカリ現像液に対する溶解度が増加する基(以下、「酸分解性基」ともいう)を有することが好ましい。

【0091】

酸分解性基としては、カルボキシル基の水素原子が、酸の作用により脱離する基で保護された基が好適であるが、これ以外の基を同時に含んでも良い。同時に含まれる基としては、水酸基、スルホン酸基、チオール基等のアルカリ可溶性基の水素原子が、酸の作用により脱離する基で保護された基を挙げることができる。

【0092】

酸の作用により脱離する基として好ましくは単環又は多環の脂環炭化水素構造を有する基である。これらの酸の作用により脱離する基としては本分野において公知の種々の基を用いることができ、特開2007-17889、特開2006-215526、特開2006-349996等に例示されている基等を挙げることができる。

40

【0093】

前記樹脂(A)は、更にカルボン酸構造を有する樹脂を含むことが好ましい。カルボン酸構造を有する基としては、カルボン酸構造を有していればいずれの基でも用いることができる。

【0094】

前記樹脂(A)は、更にラクトン構造を有する基を有する繰り返し単位を有することが

50

好ましい。ラクトン構造を有する基としては、ラクトン構造を有していればいずれの基でも用いることができるが、好ましくは5～7員環ラクトン構造を有する基であり、5～7員環ラクトン構造にビシクロ構造、スピロ構造を形成する形で他の環構造が縮環しているものが好ましい。これらラクトン基としては本分野において公知の種々の基を用いることができ、特開2007-17889、特開2006-215526、特開2006-349996等に例示されている基等を挙げることができる。

【0095】

他の特定の繰り返し単位としては、ドライエッチング耐性、アルカリ溶解性などを考慮して、水酸基、シアノ基、カルボニル基、エステル基などの極性官能基を有する繰り返し単位、単環または、多環環状炭化水素構造を有する酸の作用により分解しない繰り返し単位、フロロアルキル基を有する繰り返し単位またはこれらの複数の官能基を有する繰り返し単位などを挙げることができる。

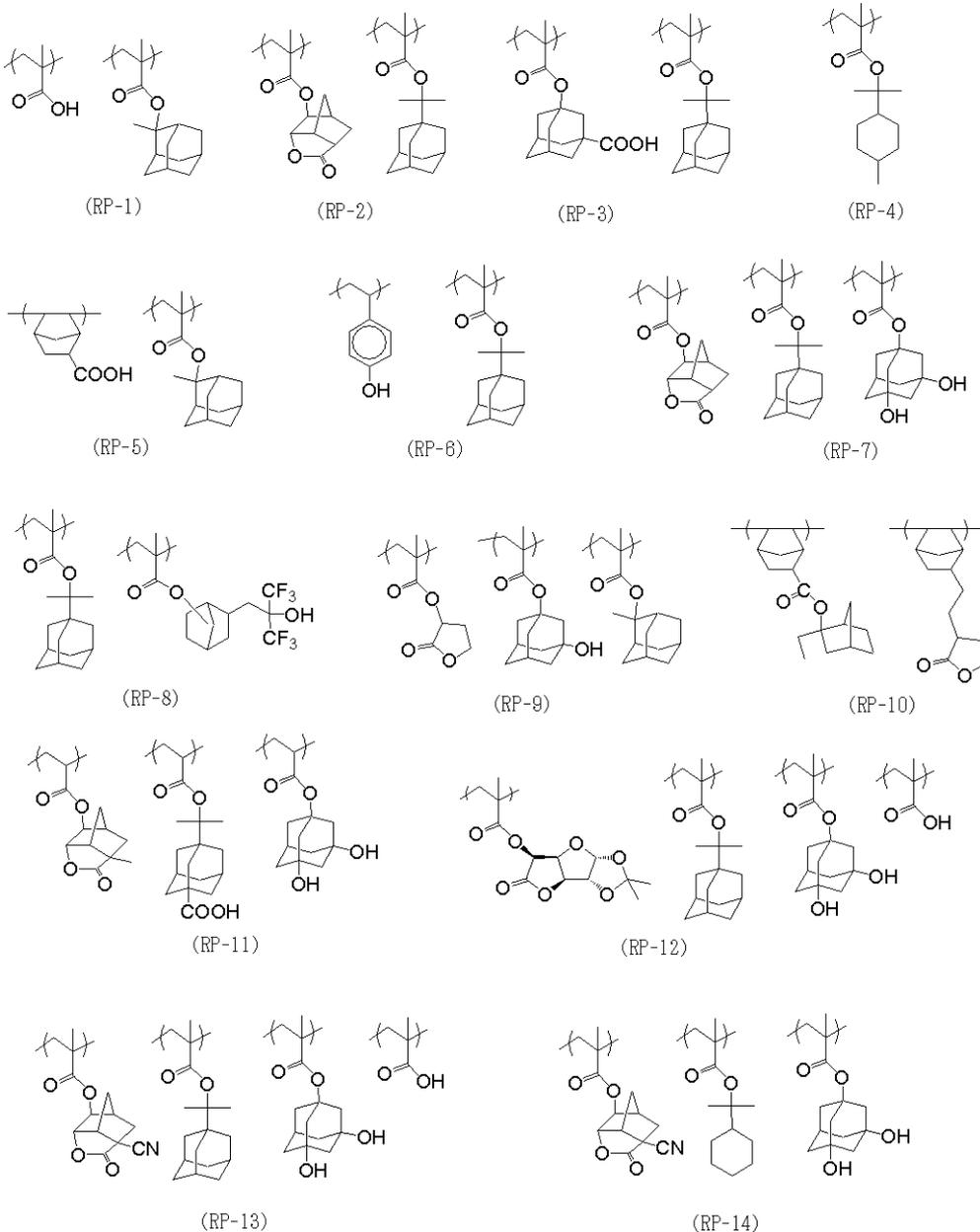
10

【0096】

以下に本発明のレジスト1に用いられる樹脂を具体例を挙げて例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0097】

【化14】



20

30

40

50

## 【0098】

樹脂(A)の重量平均分子量は、特に限定されないが、GPC法によりポリスチレン換算した値として、好ましくは1,000~200,000であり、更に好ましくは3,000~20,000、最も好ましくは5,000~15,000である。

## 【0099】

分散度(分子量分布)は、通常1~5であり、好ましくは1~3、更に好ましくは1.2~3.0、特に好ましくは1.2~2.0の範囲のものが使用される。

## 【0100】

樹脂(A)の配合量は、ポジ型レジスト組成物全体の固形分量を基準として、全固形分中50~99.9質量%が好ましく、より好ましくは60~99.0質量%である。

10

## 【0101】

また、本発明において、樹脂(A)は、1種で使用してもよいし、複数併用してもよい。

## 【0102】

前記ポジ型レジストは活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤ともいう)を含有する。そのような光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

## 【0103】

たとえば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イミドスルホネート、オキシムスルホネート、ジアゾジスルホン、ジスルホン、o-ニトロベンジルスルホネートを挙げることができる。

20

## 【0104】

また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることもできる。

30

## 【0105】

さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

## 【0106】

光酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

## 【0107】

光酸発生剤の含量は、ポジ型レジストの全固形分を基準として、0.1~20質量%が好ましく、より好ましくは0.5~10質量%、更に好ましくは1~7質量%である。

## 【0108】

本発明のポジ型レジストは、露光から加熱までの経時による性能変化を低減するために、塩基性化合物を含有することが好ましい。

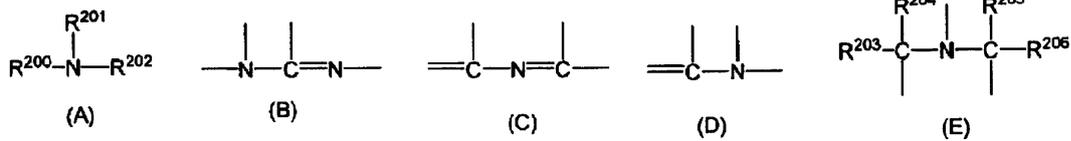
40

## 【0109】

塩基性化合物としては、本分野において公知のものを任意に用いることができるが、好ましくは、下記式(A)~(E)で示される構造を有する化合物を挙げることができる。

## 【0110】

## 【化 15】



## 【0111】

一般式 (A) ~ (E) 中、

$\text{R}^{200}$ 、 $\text{R}^{201}$  及び  $\text{R}^{202}$  は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 20）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3 ~ 20）又はアリアル基（好ましくは炭素数 6 ~ 20）を表し、ここで、 $\text{R}^{201}$  と  $\text{R}^{202}$  は、互いに結合して環を形成してもよい。

10

## 【0112】

$\text{R}^{203}$ 、 $\text{R}^{204}$ 、 $\text{R}^{205}$  及び  $\text{R}^{206}$  は、同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 20 個のアルキル基を表す。

## 【0113】

これらの塩基性化合物は、単独であるいは 2 種以上併用することができる。

## 【0114】

塩基性化合物の使用量は、ポジ型レジストの固形分を基準として、通常、0.001 ~ 10 質量%、好ましくは 0.01 ~ 5 質量%である。

20

## 【0115】

本発明のポジ型レジストは、更にフッ素原子及び珪素原子の少なくともいずれかを有する樹脂 (B) を含有することが好ましい。

## 【0116】

樹脂 (B) におけるフッ素原子または珪素原子は、樹脂の主鎖中に有していても、側鎖に置換していてもよい。

## 【0117】

樹脂 (B) は、フッ素原子を有する部分構造として、フッ素原子を有するアルキル基、フッ素原子を有するシクロアルキル基、または、フッ素原子を有するアリアル基を有する樹脂であることが好ましい。

30

## 【0118】

樹脂 (B) がフッ素原子を有する場合、フッ素原子の含有量は、樹脂 (B) の分子量に対し、5 ~ 80 質量%であることが好ましく、10 ~ 80 質量%であることがより好ましい。また、フッ素原子を含む繰り返し単位が、樹脂 (B) 中 10 ~ 100 質量%であることが好ましく、30 ~ 100 質量%であることがより好ましい。

## 【0119】

樹脂 (B) は、珪素原子を有する部分構造として、アルキルシリル構造（好ましくはトリアルキルシリル基）、または環状シロキサン構造を有する樹脂であることが好ましい。

## 【0120】

樹脂 (B) が珪素原子を有する場合、珪素原子の含有量は、樹脂 (B) の分子量に対し、2 ~ 50 質量%であることが好ましく、2 ~ 30 質量%であることがより好ましい。また、珪素原子を含む繰り返し単位が、樹脂 (B) 中 10 ~ 100 質量%であることが好ましく、20 ~ 100 質量%であることがより好ましい。

40

## 【0121】

樹脂 (B) の具体例を下記に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

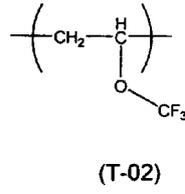
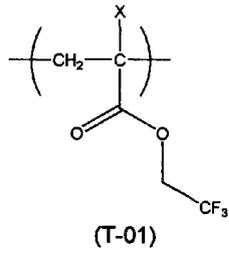
## 【0122】

なお、下記 (T-01) 及び (T-04) において、X は、水素原子、メチル基、フッ素原子、またはトリフルオロメチル基を表す。

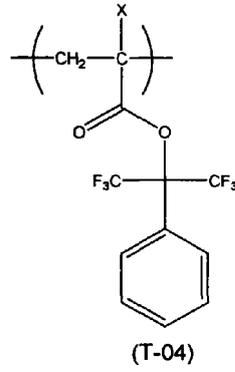
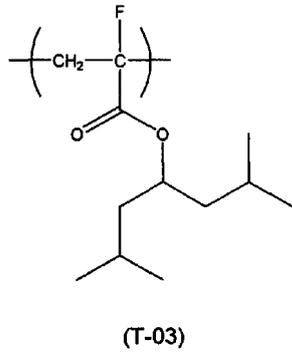
## 【0123】

50

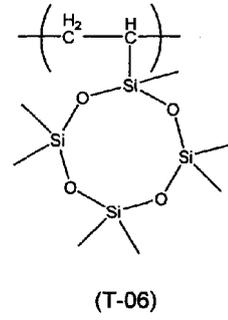
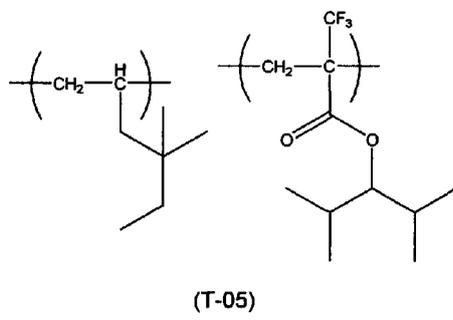
【化 1 6】



10



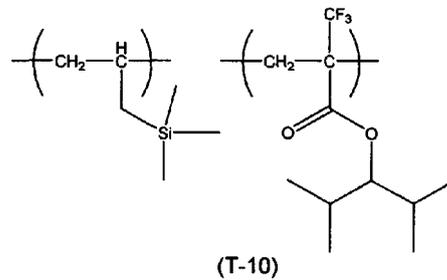
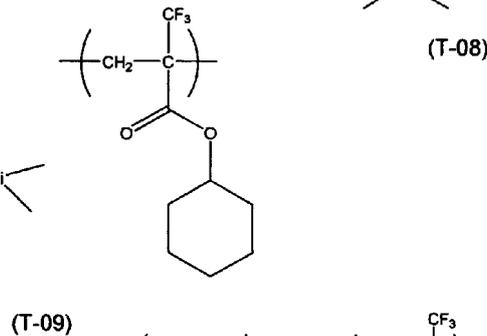
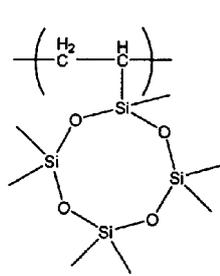
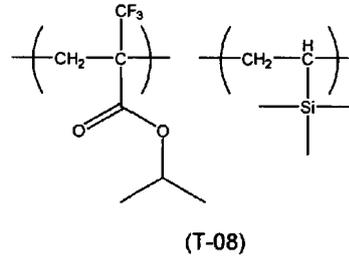
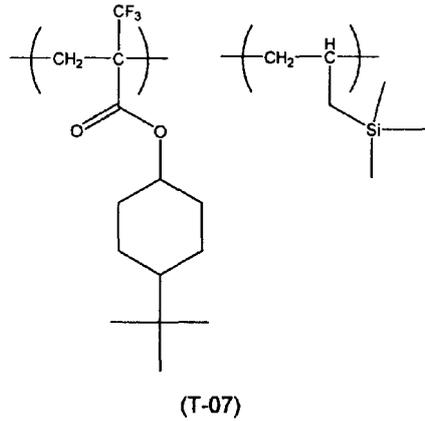
20



30

【 0 1 2 4】

## 【化 17】



10

20

30

## 【0125】

樹脂(B)は、酸に対して安定で、アルカリ現像液に対して不溶であることが好ましい。

## 【0126】

樹脂(B)は、(x)アルカリ可溶性基、(y)アルカリ(アルカリ現像液)の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度が増大する基及び(z)酸の作用により分解し、現像液に対する溶解度が増大する基を有さない方が、液浸液の追従性の点で好ましい。

## 【0127】

樹脂(B)中のアルカリ可溶性基又は酸やアルカリの作用により現像液に対する溶解度が増大する基を有する繰り返し単位の総量は、好ましくは、樹脂(B)を構成する全繰り返し単位に対して、20モル%以下、より好ましくは0~10モル%、更により好ましくは0~5モル%である。

40

## 【0128】

また、樹脂(B)は、一般にレジストで使用される界面活性剤とは異なり、イオン結合や(ポリ(オキシアルキレン))基等の親水基を有さない。樹脂(B)が親水的な極性基を含有すると、液浸水の追従性が低下する傾向があるため、水酸基、アルキレングリコール類、スルホン基、から選択される極性基を有さない方がより好ましい。また、主鎖の炭素原子に連結基を介して結合したエーテル基は親水性が増大し液浸液追従性が劣化するため、有さない方が好ましい。一方で、主鎖の炭素原子に直接結合したエーテル基は疎水基を発現できる場合があるので好ましい。

50

## 【0129】

樹脂(B)の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは1,000~100,000で、より好ましくは1,000~50,000、更により好ましくは2,000~15,000、特に好ましくは3,000~15,000である。

## 【0130】

樹脂(B)は、残存モノマー量が0~10質量%であることが好ましく、より好ましくは0~5質量%、0~1質量%が更により好ましい。また、解像度、レジスト形状、レジストパターンの側壁、ラフネスなどの点から、分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>、分散度ともいう)は、1~5が好ましく、より好ましくは1~3、更により好ましくは1~1.5の範囲である。

10

## 【0131】

ポジ型レジスト組成物中の樹脂(B)の添加量は、レジスト組成物の全固形分を基準として、0.1~20質量%であることが好ましく、0.1~10質量%であることがより好ましい。さらには、0.1~5質量%であることが好ましく、より好ましくは0.2~3.0質量%であり、さらに好ましくは0.3~2.0質量%である。

## 【0132】

樹脂(B)は、各種市販品を利用することもできるし、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することもできる。

## 【0133】

本発明のポジ型レジストは必要に応じてさらに、上記以外の樹脂、酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、光増感剤、光吸収剤、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

20

## 【0134】

本発明のポジ型レジストは上記成分を任意の溶剤に溶解させて調製する。溶剤としては、アルコール系、ケトン系、エーテル系、エステル系、ハロゲン化炭化水素系、環状ケトン系、環状エーテル系など任意のものを用いることができるが、好ましく使用できる溶剤としては、常温常圧下で、沸点130以上の溶剤が挙げられる。具体的には、シクロペンタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、乳酸エチル、エチレングリコールモノエ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アセテート、3-エトキシプロピオン酸エチル、ピルピン酸エチル、酢酸-2-エトキシエチル、酢酸-2-(2-エトキシエトキシ)エチル、プロピレンカーボネートが挙げられる。

30

## 【0135】

溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを含有する2種類以上の混合溶剤であることが特に好ましい。

## &lt;第二のレジスト&gt;

第二のレジストパターンを形成するのに用いられる第二のレジストとしては前記第一のレジストと同様のものを用いることができるが、第一のレジストパターンと第二のレジストパターンのドライエッチング耐性を同一にするという観点から、第二のレジストに用いる樹脂としては、第一のレジストに用いられる樹脂と実質同一なものが好ましい。さらに、種々の寸法や形状のパターンが存在する実際の半導体デバイスマスクに対して、第一のレジストと第二のレジストが実質的に同一性状のパターンを形成する為には、第一のレジストと第二のレジストが全く同一のレジストからなることが最も好ましい。

40

## 【0136】

前記処理剤を作用させる際のプロセス条件を変化させることによって一般式(1)で表される化合物を含む処理剤と第一のレジストとの酸または塩基触媒アミド化反応を制御することができる。

## 【0137】

以下、第一のレジストパターンの形成、第一のレジストパターンの化学処理によるフリージングおよび第二のレジストパターンの形成に用いられるプロセスについて説明する。

## &lt;第一のレジストパターンの形成&gt;

50

本発明では第一のレジスト組成物を、フィルター濾過した後、次のように所定の支持体上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターは0.1ミクロン以下、より好ましくは0.05ミクロン以下、更に好ましくは0.03ミクロン以下のポリテトラフロロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

【0138】

例えば、レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布、乾燥し、レジスト膜を形成する。

【0139】

レジスト膜を形成する前に、基板上に予め反射防止膜を塗設してもよい。

10

【0140】

反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、アモルファスシリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型のいずれも用いることができる。また、有機反射防止膜として、プリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAR-2、AR-3、AR-5等の市販の有機反射防止膜を使用することもできる。

【0141】

[ドライ露光方式]

当該レジスト膜に、所定のマスクを通して活性光線又は放射線を照射し、好ましくはベーク（加熱）を行い、現像、リンスする。これにより良好なパターンを得ることができる。

20

【0142】

活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、X線、電子線等を挙げることができるが、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下、特に好ましくは1~200nmの波長の遠紫外光であり、具体的には、ArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、EUV（13nm）、電子線が好ましい。

【0143】

[液浸露光]

液浸露光する場合には、パターン形成のためマスクなどを通し、液浸水を介して前記レジスト膜を露光（液浸露光）する。たとえば、レジスト膜と光学レンズの間を液浸液で満たした状態で露光する。露光後、必要に応じて、レジスト膜を液浸液で洗浄する。続いて、好ましくはスピンを行い、液浸液を除去する。活性光線又は放射線としては、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、X線、電子線等を挙げることができるが、好ましくは250nm以下、より好ましくは220nm以下、特に好ましくは1~200nmの波長の遠紫外光であり、具体的には、ArFエキシマレーザー、F<sub>2</sub>エキシマレーザー、EUV（13nm）、電子線が好ましい。

30

【0144】

液浸露光する際に使用する液浸液について、以下に説明する。

【0145】

液浸液は、露光波長に対して透明であり、かつレジスト上に投影される光学像の歪みを最小限に留めるよう、屈折率の温度係数ができる限り小さい液体が好ましいが、特に露光光源がArFエキシマレーザー（波長；193nm）である場合には、上述の観点に加えて、入手の容易さ、取り扱いのし易さといった点から水を用いるのが好ましい。

40

【0146】

また、さらに屈折率が向上できるという点で屈折率1.5以上の媒体を用いることもできる。この媒体は、水溶液でもよく有機溶剤でもよい。

【0147】

液浸液として水を用いる場合、水の表面張力を減少させるとともに、界面活性力を増大させるために、ウェハ上のレジスト層を溶解させず、且つレンズ素子の下面の光学コートに対する影響が無視できる添加剤（液体）を僅かな割合で添加しても良い。その添加剤と

50

しては水とほぼ等しい屈折率を有する脂肪族系のアルコールが好ましく、具体的にはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。

【0148】

レジスト膜と液浸液との間には、レジスト膜を直接、液浸液に接触させないために、液浸液難溶性膜（以下、「トップコート」ともいう）を設けてもよい。トップコートに必要な機能としては、レジスト上層部への塗布適正、放射線、特に193nmに対する透明性、液浸液難溶性である。トップコートは、レジストと混合せず、さらにレジスト上層に均一に塗布できることが好ましい。

【0149】

トップコートは、193nm透明性という観点からは、芳香族を含有しないポリマーが好ましく、具体的には、炭化水素ポリマー、アクリル酸エステルポリマー、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリビニルエーテル、シリコン含有ポリマー、フッ素含有ポリマーなどが挙げられる。

10

【0150】

トップコートを剥離する際は、現像液を使用してもよいし、別途剥離剤を使用してもよい。剥離剤としては、レジストへの浸透が小さい溶剤が好ましい。剥離工程がレジストの現像処理工程と同時にできるという点では、アルカリ現像液により剥離できることが好ましい。アルカリ現像液で剥離するという観点からは、トップコートは酸性が好ましいが、レジストとの非インターミクス性の観点から、中性であってもアルカリ性であってもよい。

20

【0151】

前記、ドライ露光および液侵露光の後、好ましくはベーク（加熱）を行い、現像、リンスする。これにより良好なパターンを得ることができる。

【0152】

現像工程では、アルカリ現像液を次のように用いる。レジスト組成物のアルカリ現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、

30

【0153】

さらに、上記アルカリ現像液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0154】

アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常0.1~20質量%である。

【0155】

アルカリ現像液のpHは、通常10.0~15.0である。

【0156】

リンス液としては、純水を使用し、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

40

【0157】

また、現像処理または、リンス処理の後に、パターン上に付着している現像液またはリンス液を超臨界流体により除去する処理を行うことができる。

【0158】

更に、リンス処理または超臨界流体による処理の後、パターン中に残存する水分を除去するために加熱処理を行うことができる。

< 第一のレジストパターンの化学処理 >

上記方法を用いて第一のレジストパターンを形成した後、本発明の処理剤を用いて第一

50

のレジストパターンの化学処理を行う。

【0159】

化学処理の工程の流れは、まず、第一のレジストパターンに処理剤を浸透させ、次に浸透した処理剤とレジストパターン中に存在する樹脂との間に化学反応を起こさせ、必要に応じて基板上に残存する余剰の処理剤をリンスにより除去し、更に必要に応じてレジストパターン中に浸透したリンス液を除去する順序で行う。

【0160】

第一のレジストパターンに処理剤を浸透させる方法として、第一のレジストパターンが形成された基板を処理剤溶液に浸漬する方法や、第一のレジストパターンが形成された基板に処理剤溶液を塗布する方法が挙げられる。

10

【0161】

第一のレジストパターンが形成された基板を処理剤溶液に浸漬する方法としては、処理剤溶液中に基板を浸漬する方法や、塗布装置上で処理剤溶液を基板上にパドル形成（液膜形成）する方法が挙げられる。

【0162】

処理剤溶液に基板を浸漬する場合には予め処理剤溶液を加熱しても良いが、処理剤溶液が蒸発するのを防ぐ為、50以下で浸漬させることが好ましい。最も好ましくは、処理剤溶液の温度を20から25の範囲にして浸漬させる。

【0163】

処理剤溶液に浸漬させる場合の浸漬時間は、処理剤を第一のレジストパターン中に浸透させるために、長時間である方が好ましいが、工程のスループットを考慮すると、20秒以上120秒以下であることが好ましく、30秒以上90秒以下であることが更に好ましく、30秒以上60秒以下であることが更に好ましい。

20

【0164】

処理剤溶液を第一のレジストパターンが形成された基板に塗布させる方法としては、塗布装置上で処理剤溶液を塗布する方法が挙げられる。

【0165】

処理剤溶液を基板上に塗布する場合の温度は、室温から処理剤溶液が蒸発しない温度であれば良いが、20から25で塗布することが好ましい。

【0166】

塗布の方法としては、例えばスピン塗布が挙げられる。

30

【0167】

スピン塗布の場合、基板を回転させながら処理剤溶液をノズルから吐出させるが、その際の基板の回転数は、50rpmから2000rpmが好ましく、100rpmから1500rpmが更に好ましく、最も好ましいのは100rpmから1000rpmである。また、スピン塗布時の処理剤溶液の吐出速度は0.2cc/秒以上1.0cc/秒以下であることが好ましく、0.5cc/秒以上5cc/秒以下であることが更に好ましく、最も好ましい範囲は0.7cc/秒以上3cc/秒以下である。また、スピン塗布時の処理剤溶液の吐出時間は20秒以上120秒以下であることが好ましく、30秒以上90秒以下であることが更に好ましく、最も好ましい範囲は30秒以上60秒以下であり、処理剤溶液を吐出している間は基板が前記回転数で回転しつづけていることが好ましい。

40

【0168】

処理剤溶液に基板を浸漬する場合、処理剤溶液を基板に塗布する場合の何れでも、基板上に残存する余剰な処理剤溶液を除去するために、基板を回転させて処理剤溶液を振り切ることが好ましく、振り切る場合の基板の回転数は1000rpm以上が好ましく、また、その際の回転時間は10秒以上であることが好ましい。

【0169】

浸透した処理剤とレジストパターン中に存在する樹脂との間の化学反応は室温でも進行するが、一般に加熱することで反応効率が向上する。塗布・現像装置に一般的に付随しているホットプレートを用いることは、本化学処理の工程が全て塗布現像装置内で行うこと

50

ができるため好ましい。

【0170】

加熱温度は、温度が低すぎると化学反応が十分に進行せず、温度が高すぎる場合にはレジストパターンが変形する恐れがあるため、60 以上200 以下であることが好ましく、80 以上180 以下であることが更に好ましく、最も好ましくは、100 以上160 以下である。加熱時間は、短すぎると化学反応が十分に進行せず、長すぎると工程のスループットに影響を与えるため、30秒以上120秒以下であることが好ましく、40秒以上100秒以下であることが更に好ましい。

【0171】

加熱工程後、基板を室温まで冷却して次の工程に進めることが好ましい。

10

【0172】

基板上に残存する余剰の処理剤溶液をリンスにより除去する方法としては、塗布装置を用いて基板を回転させながらリンス液を吐出する方法が挙げられる。

【0173】

リンス液には、処理剤溶液に用いられている溶剤を用いることが好ましいが、第一のレジストパターンを溶解しない溶剤であればいずれを用いても良い。

【0174】

リンスする場合の基板の回転数は、50rpmから2000rpmが好ましく、100rpmから1500rpmが更に好ましく、最も好ましくは100rpmから1000rpmである。また、リンス時のリンス液の吐出速度は0.2cc/秒以上10cc/秒以下であることが好ましく、0.5cc/秒以上5cc/秒以下であることが更に好ましく、最も好ましい範囲は0.7cc/秒以上3cc/秒以下である。また、リンス時のリンス液の吐出時間は20秒以上120秒以下であることが好ましく、30秒以上90秒以下であることが更に好ましく、最も好ましい範囲は30秒以上60秒以下であり、リンス液を吐出している間は基板が前記回転数で回転しつづけていることが好ましい。

20

【0175】

リンス後、基板上に残存する余剰なリンス液を除去するために、基板を回転させて処理剤溶液を振り切ることが好ましく、振り切の場合の基板の回転数は1000rpm以上が好ましく、回転させる時間は10秒以上であることが好ましい。

【0176】

レジストパターン中に浸透したリンス液を除去する方法としては、加熱が挙げられる。

30

【0177】

塗布・現像装置に一般的に付随しているホットプレートを用いることは、本化学処理の工程が全て塗布現像装置内で行うことができるため好ましい。

【0178】

加熱温度は、温度が低すぎると除去が十分に進行せず、温度が高すぎる場合にはレジストパターンが変形する恐れがあるため、60 以上200 以下であることが好ましく、更に好ましくは80 以上180 以下であり、最も好ましくは100 以上160 以下である。

【0179】

また、化学処理を効率化させる目的で、第一のレジストパターン形成後、第一のレジストパターンを、マスクを介せずに露光させ、更に加熱して化学反応の拠点となるカルボン酸を発生させても良い。

40

【0180】

この場合の露光光源は、第一のレジストパターンを形成する際に用いた露光光源であることが最も好ましいが、第一のレジストパターン中に存在する光酸発生剤が分解して酸が発生するような露光光源であればいずれの露光光源を用いても良い。

【0181】

露光量は光酸発生剤が分解できる量であれば特に限定されないが、5から20mJ/cm<sup>2</sup>の間が好ましい。

50

## 【 0 1 8 2 】

露光後に加熱する温度は、温度が低すぎるとカルボン酸発生が十分に進行せず、温度が高すぎる場合にはレジストパターンが変形する恐れがあるため、50 以上150 以下が好ましく、60 以上140 以下が更に好ましく、最も好ましい範囲は80 以上130 以下である。

## &lt; 第二のレジストパターンの形成 &gt;

本発明では、第二のレジスト組成物をフィルター濾過した後、既に化学処理されている第一のレジストパターンが形成されている基板の上に塗布して用いる。フィルター濾過に用いるフィルターは0.1ミクロン以下、より好ましくは0.05ミクロン以下、更に好ましくは0.03ミクロン以下のポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製、ナイロン製のものが好ましい。

10

## 【 0 1 8 3 】

塗布の方法としては第一のレジストパターンの形成時と同様、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布、乾燥し、レジスト膜を形成する。塗布後のレジストパターンは、第一のレジストパターンと同様の工程および手法を用いて形成することができる。

## 【 実施例 】

## 【 0 1 8 4 】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

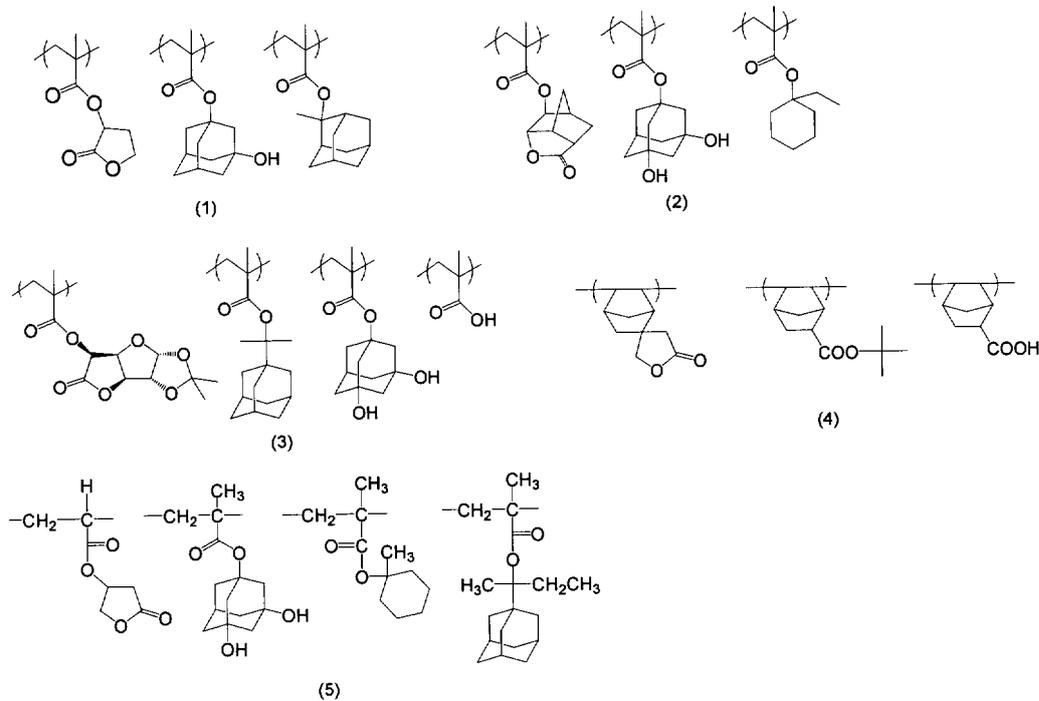
## 【 0 1 8 5 】

20

用いた樹脂の構造を以下に示す。

## 【 0 1 8 6 】

## 【 化 1 8 】

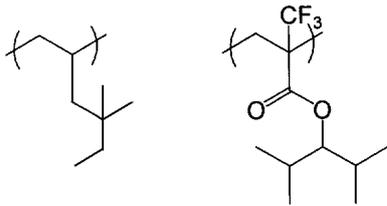


30

40

## 【 0 1 8 7 】

## 【化 19】



(PO-A)

## 【 0 1 8 8 】

10

## 【表 1】

表 1

樹脂	組成(モル比)	Mw	Mw/Mn
1	50/10/40	8800	1.8
2	40/22/38	12000	2.3
3	46/32/12/10	6500	2.1
4	18/69/13	11000	1.8
5	39/21/11/29	9600	1.7
PO-A	50/50	5000	1.4

20

## 【 0 1 8 9 】

## &lt; 樹脂 1 の合成 &gt;

窒素気流下、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の 6 / 4 (質量比) の混合溶剤 20 g を 3 つ口フラスコに入れ、これを 80 に加熱した (溶剤 1)。pchloro lactone metacrylate、hidroksi adaman tan metacrylate、2 - methyl - 2 - adamanchil metacrylate をモル比 50 / 10 / 40 の割合で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

30

## 【 0 1 9 0 】

同様に、樹脂 (2)、(3)、(4)、(5) および (PO - A) を合成した。

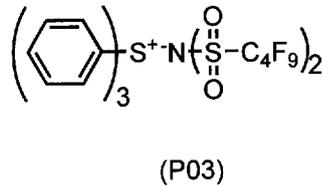
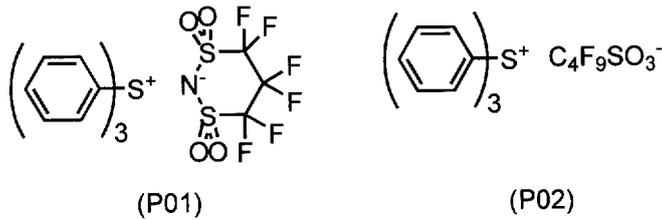
## 【 0 1 9 1 】

40

以下、各表における略号は次の通りである。

## 【 0 1 9 2 】

## 【化 2 0】



10

## 【 0 1 9 3】

## 〔塩基性化合物〕

T P I : 2 , 4 , 5 - トリフェニルイミダゾール

P E A : N - フェニルジエタノールアミン

D P A : 2 , 6 - ジイソプロピルフェニルアルコール

P B I : 2 - フェニルベンゾイミダゾール

20

## 〔界面活性剤〕

W - 1 : メガファック F 1 7 6 (大日本インキ化学工業(株)製)(フッ素系)

W - 2 : メガファック R 0 8 (大日本インキ化学工業(株)製)(フッ素及びシリコン系)

W - 3 : ポリシロキサンポリマー K P - 3 4 1 (信越化学工業(株)製)(シリコン系)

## 〔溶剤〕

A 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

A 2 :     - ブチロラクトン

A 3 : シクロヘキサノン

B 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテル

B 2 : 乳酸エチル

C 1 : t e r t - ブタノール

C 2 : 2 , 3 - ジメチル - 2 - ペンタノール

C 3 : パーフルオロ - 2 - ブチルテトラヒドロフラン

C 4 : パーフルオロヘキサン

C 5 : デカン

C 6 : オクタン

30

## 〔レジストの調製〕

40

下記表 2 に示す成分を溶剤に溶解させ、それぞれについて固形分濃度 5 . 8 質量% の溶液を調製し、これを 0 . 1 μ m のポリエチレンフィルターで濾過してポジ型レジスト溶液を調製した。尚、表 2 における各成分について、複数使用した場合の比は質量比である。

## 【 0 1 9 4】

【表 2】

表2

レジスト番号	組成					溶剤(質量比)
	(a)樹脂(10g)	(b)酸発生剤(g)	(c)塩基性化合物(g)	(d)界面活性剤(g)	(e)添加剤(g)	
Ar-01	1	P01 (0.3)	TPI (0.03)	W-3 (0.01)	PO-A (0.01)	A1/B1=70/30
Ar-02	2	P02 (0.2)	PEA (0.03)	W-2 (0.02)	PO-A (0.50)	A1/A2=40/60
Ar-03	3	P03 (0.4)	PBI (0.02)	W-1 (0.01)	PO-A (1.00)	A1/B2=50/50
Ar-04	4	P01 (0.2)	TPI (0.03)	W-2 (0.02)	PO-A (5.00)	A1/A3=60/40
Ar-05	5	P02 (0.3)	DPA (0.03)	W-1 (0.01)	PO-A (10.00)	B1/B2=70/30

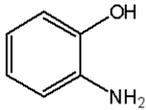
【 0 1 9 5 】

〔 処 理 剤 〕

10

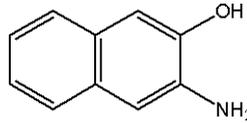
【 0 1 9 6 】

【 化 2 1 】



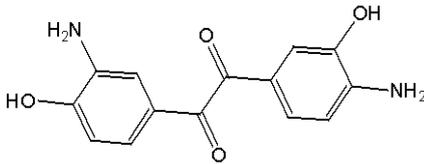
(FG-01)

Mol. Wt.: 109.13



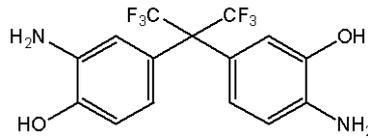
(FG-02)

Mol. Wt.: 159.18



(FG-03)

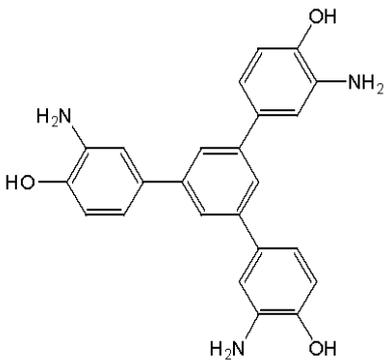
Mol. Wt.: 272.26



(FG-04)

Mol. Wt.: 366.26

20



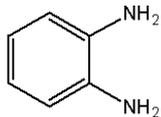
(FG-05)

Mol. Wt.: 399.44

30

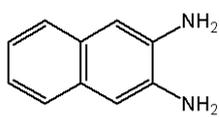
【 0 1 9 7 】

## 【化 2 2】



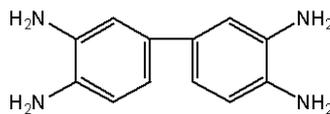
(FG-06)

Mol. Wt.: 108.14



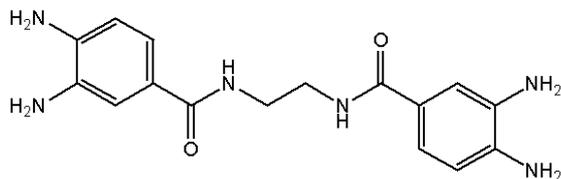
(FG-07)

Mol. Wt.: 158.2



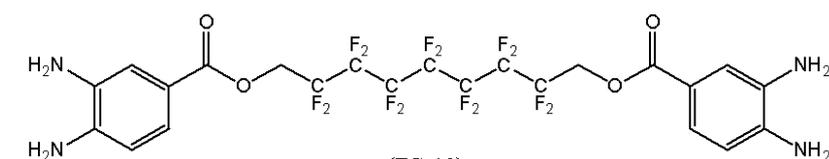
(FG-08)

Mol. Wt.: 214.27



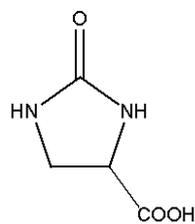
(FG-09)

Mol. Wt.: 328.37



(FG-10)

Mol. Wt.: 680.39



(FG-A)

Mol. Wt.: 130.1

10

20

30

40

## 【 0 1 9 8 】

FG - 0 3 は、Bull. Soc.Chim. Fr.; 1959; 952, 956に記載の方法で合成を行った。

## 【 0 1 9 9 】

FG - 0 5 は、Chimia; 13; 1959; 105に記載の方法で合成を行った。

## 【 0 2 0 0 】

FG - 0 9 は、J. Med. Chem.; EN; 27; 8; 1984; 1083-1089に記載の方法で合成を行った。

## 【 0 2 0 1 】

FG - 1 0 は、J. Am. Chem. Soc.; 67; 1945; 933, 936に記載の方法で合成を行った。

## 【 0 2 0 2 】

他は、市販品（東京化成株式会社、シグマ - アルドリッチ株式会社からの市販品）を用いた。

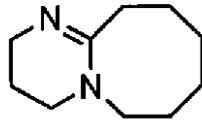
〔添加剤〕

## 【 0 2 0 3 】

【化 2 3】

(X01)  $C_3F_7SO_3H$ 

(Y01)



10

【 0 2 0 4 】

[フリージング処理剤の調製]

下記表 3 に示す成分を溶剤に溶解させ、得たフリージング処理剤を  $0.1 \mu m$  のポリエチレンフィルターで濾過してフリージング処理剤を調製した。

【 0 2 0 5 】

【表 3】

処理剤番号	組成			
	(h)化合物 (g)	(l)添加剤 (g)	(j)界面活性剤 (g)	溶剤 (g)
F-01	FG-01 (5)	なし	W-3 (0.01)	C1 (95)
F-02	FG-02 (10)	なし	なし	C1 (90)
F-03	FG-03 (10)	なし	W-1 (0.01)	C2 (90)
F-04	FG-04 (20)	なし	W-2 (0.01)	C4 (80)
F-05	FG-05 (5)	なし	W-1 (0.01)	C1 (95)
F-06	FG-06 (10)	なし	W-3 (0.02)	C1/C5 (30/60)
F-07	FG-07 (10)	なし	W-3 (0.02)	C1/C6 (50/40)
F-08	FG-08 (10)	なし	W-3 (0.02)	C2 (90)
F-09	FG-09 (5)	なし	W-1 (0.01)	C1 (95)
F-10	FG-10 (5)	なし	W-1 (0.01)	C3 (95)
F-11	FG-09 (5)	X-01 (0.01)	W-1 (0.01)	C1 (95)
F-12	FG-09 (5)	Y-01 (0.01)	W-1 (0.01)	C1 (95)
F-A	FG-A (5)	なし	W-1 (0.01)	C1 (95)

20

【 0 2 0 6 】

調製した処理剤溶液およびポジ型レジスト溶液を下記の方法で評価に用いた。

&lt; 評価方法 &gt;

30

&lt; ArFドライ露光 &gt;

以下、図 1 を用いて、フリージング処理を施したパターン形成方法について説明する。

図 1 の ( a ) :

シリコンウエハー上に有機反射防止膜 ARC 29 A (日産化学社製) を塗布し、 $205$  で、 $60$  秒間ベークを行い、 $78 nm$  の反射防止膜 4 を形成した。その上に調製した第一のポジ型レジスト組成物を塗布し、 $115$  で、 $60$  秒間ベークを行い、 $160 nm$  の第一のレジスト膜 1 を形成した。

図 1 の ( b )、( c ) :

レジスト膜 1 の塗布されたウエハーを、露光マスク m 1 を介して ArF エキシマレーザー スキャナー (ASML 社製 PAS 5500 / 1100、NA 0.75) を用いてパターン露光した。その後  $115$  で、 $60$  秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液 (2.38 質量%) で  $30$  秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥してピッチ  $180 nm$  線幅  $90 nm$  の第一のレジストパターン 1 a および 1 a' を得た。

40

図 1 の ( d )、( e ) :

続いて、第一のレジストパターンの内 1 a' 部分を全面露光するように、マスク m 2 を介して前記 ArF エキシマレーザー スキャナーによる露光を  $30 mJ/cm^2$  の露光量で行った。その後  $115$  で、 $60$  秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液 (2.38 質量%) で  $30$  秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥して、レジストパターン 1 a' 部分のレジスト膜を完全に除去し、有機反射防止膜を塗布

50

したウェハ上に第一のレジストパターン 1 a だけが残るようにした。

図 1 の ( f ) ~ ( h ) :

続いて第一のレジストパターン 1 a が残存しているウェハを 500 rpm で回転させながら、処理剤 3 を 2 cc / sec の流量で 60 秒間ノズル n から吐出させ、その後 2000 rpm で 60 秒間回転させ、処理剤を完全に振り切った。次に 130 で、90 秒間ベークを行い反応を進行させた後、ウェハを室温まで冷却し、2 - ヘプタノールで 20 秒間リンスを行い、処理剤によるフリージング処理を施した第一のパターン 1 b を形成した。

図 1 の ( j ) :

処理を施した第一のレジストパターン 1 b が存在するウエハに、調製した第二のポジ型レジスト組成物を塗布し、115 で、60 秒間ベークを行い、160 nm の第二のレジスト膜 2 を形成した。得られたウエハのうち、第一のレジストパターン 1 b が存在していない部分に、ピッチ 180 nm、線幅 90 nm のマスク m 3 を介し、前記 ArF エキシマレーザースキャナーを用いてパターン露光した。

図 1 の ( k )、( l ) :

続いて、第二のレジスト膜のみから成る部分を遮光したマスク m 4 を介して、第一のレジストパターン 1 b および第 2 のレジスト膜 2 が混在している部分を前記 ArF エキシマレーザースキャナーにより 30 mJ / cm<sup>2</sup> の露光量で露光し、その後 115 で、60 秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液 ( 2 . 38 質量 % ) で 30 秒間現像し、純水でリンスした後、スピン乾燥した。このようにして、マスク m 3 を介して露光したレジスト膜 2 の露光部分および第一のレジストパターン 1 b が存在している部分の第二のレジスト膜 2 を完全に除去して、第二のレジストパターン 2 a の形成をおこない、さらには、第一のレジストパターン 1 b を露出させた。このようにして、第一のレジストパターン 1 b と第二のレジストパターン 2 a がピッチ 180 nm 線幅 90 nm でウェハ上に整列したパターンを形成した。

【 0 2 0 7 】

< ArF 液浸露光 >

液浸液として純水を用い、ArF エキシマレーザースキャナーとして NA 0 . 85 のレンズが装備された A S M L 社製の P A S 5 5 0 0 / 1 2 5 0 i を用い、パターン寸法をピッチ 130 nm、線幅 65 nm に変更し、膜厚を 120 nm に変更した以外は上記 “ ArF ドライ露光 ” に示した方法と同様の手法を用いてパターンを形成した。

【 0 2 0 8 】

上記組成物および方法により得られた結果を表 4 及び 5 に示した。

【 0 2 0 9 】

表 4 及び 5 中の用語を、図 1 を参照しながら、説明を行う。

【 0 2 1 0 】

処理前後の寸法変動比とは、第一のレジストパターン ( 1 a ) と表面処理後の該パターン ( 1 b ) の寸法変動を比率で表したものである (  $1 b / 1 a \times 100 (\%)$  )。表面処理前後でレジストパターンの寸法変動が起こらないことが好ましいため、比率は 100% に近い程好ましい。

【 0 2 1 1 】

仕上がり寸法比とは、第一のレジストパターン ( 1 c ) と第二のレジストパターン ( 2 a ) の仕上がり寸法を比率で表したものである (  $2 a / 1 c \times 100 (\%)$  )。第一のレジストパターンと第二のレジストパターン寸法が等しいことが好ましいため、比率は 100% に近い程好ましい。

【 0 2 1 2 】

パターン高さ比とは、第一のレジストパターン ( 1 c ) と第二のレジストパターン ( 2 a ) のパターン高さを比率で表したものである (  $2 a / 1 c \times 100 (\%)$  )。第一のレジストパターンと第二のレジストパターンの高さが等しいことが好ましいため、比率は 100% に近い程好ましい。

【 0 2 1 3 】

10

20

30

40

50

エッチング速度比とは、第一のレジストパターン(1c)と第二のレジストパターン(2a)のパターンエッチング速度を比率で表したものである(2a/1c×100(%))。第一のレジストパターンと第二のレジストパターンのエッチング速度が等しいことが好ましいため、比率は100%に近い程好ましい。

## 【0214】

ドライ露光方式による評価結果を表4に示し、液浸露光方式による評価結果を表5に示す。なお、表4及び5において、\*は処理剤による処理後にパターン1aが完全に消失してしまっことを示す。

## 【0215】

## 【表4】

10

表4

	第一のレジスト	第二のレジスト	処理剤	処理前後の寸法変動比 1b/1a×100 (%)	仕上がり寸法比 2a/1c×100 (%)	パターン高さ比 2a/1c×100 (%)	エッチング速度比 2a/1c×100 (%)
実施例1	Ar-01	Ar-01	F-03	101	99	98	98
実施例2	Ar-02	Ar-02	F-03	100	98	98	98
実施例3	Ar-03	Ar-03	F-03	101	98	99	99
実施例4	Ar-04	Ar-04	F-03	101	98	98	98
実施例5	Ar-05	Ar-05	F-03	101	98	98	98
実施例6	Ar-01	Ar-01	F-01	100	96	95	95
実施例7	Ar-01	Ar-01	F-02	100	97	96	96
実施例8	Ar-01	Ar-01	F-04	101	98	99	99
実施例9	Ar-01	Ar-01	F-05	102	98	98	98
実施例10	Ar-01	Ar-01	F-06	100	96	95	95
実施例11	Ar-01	Ar-01	F-07	100	96	96	96
実施例12	Ar-01	Ar-01	F-08	100	97	97	97
実施例13	Ar-01	Ar-01	F-09	100	100	100	100
実施例14	Ar-01	Ar-01	F-10	104	103	103	103
実施例15	Ar-01	Ar-01	F-11	101	99	99	99
実施例16	Ar-01	Ar-01	F-12	101	99	100	100
比較例1	Ar-01	Ar-01	なし	0*	-	-	-
比較例2	Ar-01	Ar-01	F-A	113	89	90	93

20

## 【0216】

## 【表5】

表5

	第一のレジスト	第二のレジスト	処理剤	処理前後の寸法変動比 1b/1a×100 (%)	仕上がり寸法比 2a/1c×100 (%)	パターン高さ比 2a/1c×100 (%)	エッチング速度比 2a/1c×100 (%)
実施例1	Ar-01	Ar-01	F-03	100	99	98	99
実施例2	Ar-02	Ar-02	F-03	101	98	98	98
実施例3	Ar-03	Ar-03	F-03	101	98	99	99
実施例4	Ar-04	Ar-04	F-03	100	98	98	98
実施例5	Ar-05	Ar-05	F-03	101	98	97	98
実施例6	Ar-01	Ar-01	F-01	99	96	95	95
実施例7	Ar-01	Ar-01	F-02	100	97	96	96
実施例8	Ar-01	Ar-01	F-04	101	98	99	99
実施例9	Ar-01	Ar-01	F-05	102	98	98	98
実施例10	Ar-01	Ar-01	F-06	100	96	96	96
実施例11	Ar-01	Ar-01	F-07	100	96	96	95
実施例12	Ar-01	Ar-01	F-08	100	97	97	97
実施例13	Ar-01	Ar-01	F-09	100	100	100	101
実施例14	Ar-01	Ar-01	F-10	105	103	104	103
実施例15	Ar-01	Ar-01	F-11	102	99	99	100
実施例16	Ar-01	Ar-01	F-12	101	99	100	99
比較例1	Ar-01	Ar-01	なし	0*	-	-	-
比較例2	Ar-01	Ar-01	F-A	112	90	90	93

30

## 【0217】

## (パターン寸法の計測)

上記方法により作成したレジストパターンの寸法を測長用走査型電子顕微鏡(S E M, (株)日立製作所製S-9380II)を用いて計測した。

40

## (パターン高さの計測)

上記方法により作成したレジストパターンの高さをS E M(株)日立製作所S-4800)により計測した。

## (ドライエッチング耐性の評価)

ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウエハー上に前記と同様にして調製した各レジスト組成物をスピンコーター塗布し、115で、60秒間ベークを行い、膜厚200nmのレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、アルバック製平行平板型リアクティブイオンエッチング装置を用い、エッチングガスを酸素とし、圧力20ミリトル、印加パワー100mW/cm<sup>3</sup>の条件でエッチング処理した。膜厚変化からレジスト膜のエッチング速度を求めた。エッチング速度の算出を処理剤によるフリージング処理を行

50

った場合のレジスト膜と行わない場合のレジスト膜とで計算し、最終的にはそのエッチング速度比（処理後／処理前のエッチング速度）として算出した。

【0218】

表4及び5の結果から、本発明のパターン形成用処理剤は、ArFドライ露光およびArF液浸露光による特性評価において、該処理剤を用いない比較例と比べて、

(i) 第一のレジストパターンが第二のレジスト液に溶解しない。

【0219】

(ii) 第一のレジストパターンの寸法変動が大幅に抑制された結果、  
第一のレジストパターンと第二のレジストパターンを同一寸法で形成できる。

【0220】

(iii) 第一のレジストを塗布した膜と第二のレジスト塗布膜のドライエッチング耐性が同じである。

10

【0221】

このように、本発明のパターン形成用処理剤は、フリージングプロセスにおいて要求される特性を全て満たすようにレジストパターンに対して作用する。このように、本発明のパターン形成用処理剤は、フリージングプロセスにおいて優れたパターン形成性を示すことが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【0222】

【図1】フリージングプロセスを用いたパターン形成方法の概略図である。

20

【符号の説明】

【0223】

1：レジスト1

1a：レジスト1を用いて形成したパターン、

1b：処理剤で処理後のレジストパターン1a

2：レジスト2

2a：レジスト2を用いて形成したパターン

3：処理剤

4：半導体基板（反射防止膜層を含む）

m：露光マスク

m1～m4はそれぞれの工程で使用するマスクを表す

n：吐出ノズル

30

【 図 1 】

