

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6502885号  
(P6502885)

(45) 発行日 平成31年4月17日(2019.4.17)

(24) 登録日 平成31年3月29日(2019.3.29)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>G03F</b>	<b>7/11</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/11 503
<b>G03F</b>	<b>7/26</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/11 502
<b>C08G</b>	<b>8/20</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/26 511
<b>C08L</b>	<b>61/12</b>	<b>(2006.01)</b>	C08G 8/20
<b>C08K</b>	<b>5/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C08L 61/12

請求項の数 14 (全 60 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-61853 (P2016-61853)  
 (22) 出願日 平成28年3月25日(2016.3.25)  
 (65) 公開番号 特開2017-102420 (P2017-102420A)  
 (43) 公開日 平成29年6月8日(2017.6.8)  
 審査請求日 平成30年2月22日(2018.2.22)  
 (31) 優先権主張番号 特願2015-101255 (P2015-101255)  
 (32) 優先日 平成27年5月18日(2015.5.18)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2015-226235 (P2015-226235)  
 (32) 優先日 平成27年11月19日(2015.11.19)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000002060  
 信越化学工業株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
 (74) 代理人 100102532  
 弁理士 好宮 幹夫  
 (74) 代理人 100194881  
 弁理士 小林 俊弘  
 (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  
 (72) 発明者 郡 大佑  
 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信  
 越化学工業株式会社 新機能材料技術研究  
 所内

最終頁に続く

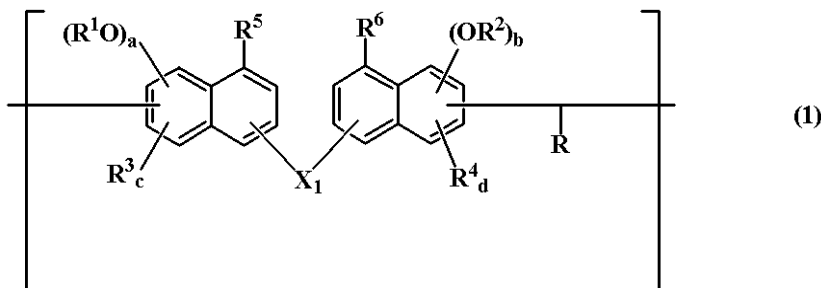
(54) 【発明の名称】 レジスト下層膜材料及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂を含有するものであることを特徴とするレジスト下層膜材料。

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素原子、酸不安定基、及びグリシジル基のいずれか、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、若しくはアルコキシカルボニル基である。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、及び炭素数1～4のアルコキシ基のいずれか、又はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、エーテル基、若しくはスルフィド基を有していてもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、若しくは炭素数6～10のアリール基である。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は水素原子であるか、ある

いは  $R^5$  と  $R^6$  が結合して形成されるエーテル結合である。  $R$  は 1 つ以上のフッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 16 のアリール基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、スルフィド基、カルボキシル基、及び窒素原子のうち 1 種以上を有していてもよい。  $X_1$  は単結合であるか、ヒドロキシ基、カルボキシル基、エーテル基、若しくはラクトン環を有していてもよい炭素数 1 ~ 38 の直鎖状、分岐状、若しくは環状の 2 価炭化水素基である。  $X_1$  が 2 価炭化水素基の場合、  $R^5$  及び  $R^6$  は  $X_1$  中の炭素原子と結合して形成されるエーテル結合であってもよい。  $a$ 、  $b$ 、  $c$ 、  $d$  は 1 又は 2 である。 )

【請求項 2】

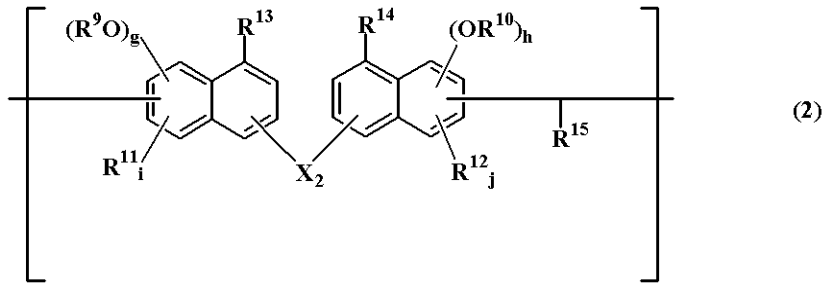
前記レジスト下層膜材料が、更にフッ素原子を有さない置換又は非置換のビスナフトール樹脂を含有するものであることを特徴とする請求項 1 に記載のレジスト下層膜材料。

10

【請求項 3】

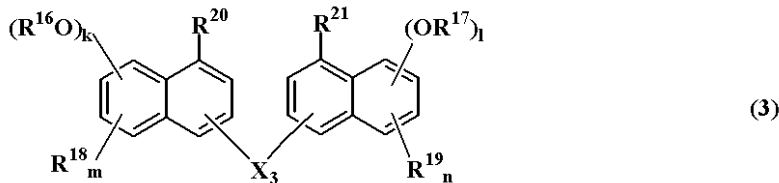
前記レジスト下層膜材料が、更に下記一般式 (2) で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂及び下記一般式 (3) で示されるビスナフトール誘導体のいずれか又は両方を含有するものであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のレジスト下層膜材料。

【化 2】



20

【化 3】



30

(式中、  $R^9$ 、  $R^{10}$ 、  $R^{16}$ 、  $R^{17}$  はそれぞれ、水素原子、酸不安定基、及びグリシジル基のいずれか、又は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、アシル基、若しくはアルコキシカルボニル基である。  $R^{11}$ 、  $R^{12}$ 、  $R^{18}$ 、  $R^{19}$  はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、及び炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基のいずれか、又はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、エーテル基、若しくはスルフィド基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、若しくは炭素数 6 ~ 10 のアリール基である。  $R^{13}$ 、  $R^{14}$ 、  $R^{20}$ 、  $R^{21}$  はそれぞれ、水素原子であるか、あるいは  $R^{13}$  と  $R^{14}$ 、  $R^{20}$  と  $R^{21}$  が結合して形成されるエーテル結合である。  $R^{15}$  は水素原子、又はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、エーテル基、スルフィド基、クロロ基、若しくはニトロ基を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、若しくは炭素数 6 ~ 10 のアリール基である。  $X_2$ 、  $X_3$  はそれぞれ、単結合であるか、ヒドロキシ基、カルボキシル基、エーテル基、若しくはラクトン環を有していてもよい炭素数 1 ~ 38 の直鎖状、分岐状、若しくは環状の 2 価炭化水素基である。  $X_2$  が 2 価炭化水素基の場合、  $R^{13}$  及び  $R^{14}$  は  $X_2$  中の炭素原子と結合して形成されるエーテル結合であってもよく、  $X_3$  が 2 価炭化水素基の場合、  $R^{20}$  及び  $R^{21}$  は  $X_3$  中の炭素原子と結合して形成されるエーテル結合であってもよい。  $g$ 、  $h$ 、  $i$ 、  $j$ 、  $k$ 、  $l$ 、  $m$ 、 及び  $n$  はそれぞれ 1 又は 2 である。 )

40

【請求項 4】

50

前記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂が、少なくとも1個以上のフッ素原子を有するアルデヒドと置換又は非置換のビスナフトール誘導体の縮合物であり、前記一般式(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂が、フッ素原子を有さないアルデヒドと置換又は非置換のビスナフトール誘導体の縮合物であることを特徴とする請求項3に記載のレジスト下層膜材料。

【請求項5】

前記レジスト下層膜材料が、前記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と、前記一般式(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と、前記一般式(3)で示されるビスナフトール誘導体を含むものであることを特徴とする請求項3又は請求項4に記載のレジスト下層膜材料。

10

【請求項6】

前記レジスト下層膜材料が、前記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂の100質量部に対して、前記一般式(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と前記一般式(3)で示されるビスナフトール誘導体を合計5～10000質量部含有するものであることを特徴とする請求項5に記載のレジスト下層膜材料。

【請求項7】

前記レジスト下層膜材料が、更に有機溶剤を含むものであることを特徴とする請求項1から請求項6のいずれか一項に記載のレジスト下層膜材料。

【請求項8】

前記レジスト下層膜材料が、更に酸発生剤及び/又は架橋剤を含むものであることを特徴とする請求項1から請求項7のいずれか一項に記載のレジスト下層膜材料。

20

【請求項9】

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、被加工基板上に請求項1から請求項8のいずれか一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形成し、該レジスト下層膜上に珪素含有中間層膜材料を用いて珪素含有中間層膜を形成し、該珪素含有中間層膜上にレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成し、該レジスト上層膜のパターン回路領域を露光した後、現像して前記レジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記珪素含有中間層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された珪素含有中間層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、更に、該パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして前記被加工基板上にエッチングで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。

30

【請求項10】

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、被加工基板上に請求項1から請求項8のいずれか一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形成し、該レジスト下層膜上に、珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素酸化窒化膜、珪素炭化膜、ポリシリコン膜、窒化チタン膜、酸化チタン膜、炭化チタン膜、酸化ジルコニウム膜、又は酸化ハフニウム膜から選ばれる無機ハードマスク中間層膜を形成し、該無機ハードマスク中間層膜上にレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成し、該レジスト上層膜のパターン回路領域を露光した後、現像して前記レジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記無機ハードマスク中間層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された無機ハードマスク中間層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、更に、該パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして前記被加工基板上にエッチングで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。

40

【請求項11】

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、被加工基板上に請求項1から請求項8のいずれか一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形成し、該レジスト下層膜上に、珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素酸化窒化膜、珪素炭化膜、ポリシリコン膜、窒化チタン膜、酸化チタン膜、炭化チタン膜、酸化ジルコニウム膜、又

50

は酸化ハフニウム膜から選ばれる無機ハードマスク中間層膜を形成し、該無機ハードマスク中間層膜上に有機反射防止膜を形成し、該有機反射防止膜上にレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成して4層レジスト膜とし、前記レジスト上層膜のパターン回路領域を露光した後、現像して前記レジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記有機反射防止膜及び無機ハードマスク中間層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された無機ハードマスク中間層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、更に、該パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして前記被加工基板にエッチングで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12】

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、被加工基板上に請求項1から請求項8のいずれか一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形成し、該レジスト下層膜上に、珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素酸化窒化膜、珪素炭化膜、ポリシリコン膜、窒化チタン膜、酸化チタン膜、炭化チタン膜、酸化ジルコニウム膜、又は酸化ハフニウム膜から選ばれる無機ハードマスク中間層膜を形成し、該無機ハードマスク中間層膜上に炭化水素膜材料を用いて炭化水素膜をスピコートで形成し、該炭化水素膜上に珪素含有中間層膜材料を用いて珪素含有中間層膜を形成し、該珪素含有中間層膜上にレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成して5層レジスト膜とし、前記レジスト上層膜のパターン回路領域を露光した後、現像して前記レジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記珪素含有中間層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された珪素含有中間層膜をマスクにして前記炭化水素膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された前記炭化水素膜をエッチングマスクにして前記無機ハードマスク中間層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された前記無機ハードマスク中間層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、更に、該パターンが転写されたレジスト下層膜を、マスクにして前記被加工基板にエッチングで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13】

前記無機ハードマスク中間層膜を、CVD法、ALD法、及びスパッタリング法のいずれかで形成することを特徴とする請求項10から請求項12のいずれか一項に記載のパターン形成方法。

【請求項14】

前記レジスト上層膜材料として、珪素原子を含有するポリマーを含まないものを用いて、かつ、前記珪素含有中間層膜又は前記無機ハードマスク中間層膜をマスクにして行う前記レジスト下層膜のエッチングを、酸素ガス又は水素ガスを含有するエッチングガスを用いて行うことを特徴とする請求項9から請求項13のいずれか一項に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置等の製造工程における微細加工に用いられるレジスト下層膜材料及びパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、超微細かつ高密度なFin-FET（フィン型電界効果トランジスタ）等の3次元ゲートや、銅配線のトレンチとビアを同時に形成するデュアルダマシンによって配線を高密度に形成するために、リソグラフィーとエッチングを複数回繰り返す（LELE: Litho-Etch Litho-Etch）ダブルパターンングが行われており、高アスペクトかつ高密度な段差を埋め込むことのできる材料が必要になってきている。段差の埋め込みを行うことによって膜表面が平坦化され、リソグラフィーにおけるフォーカスレ

10

20

30

40

50

ベリングが小さくて済み、フォーカスマージンが狭い場合においても十分なマージンを持ってパターンングすることが可能となる。

【0003】

段差基板を平坦化する方法としては、スピコートで行う方法が一般的である。アモルファスカーボン膜をCVD（化学蒸着）法で形成し、段差を埋め込むこともできるが、表面に凹凸が生じるために、CMP（化学機械研磨）法で膜表面を削って平坦化する必要があり、プロセスコストが高いというデメリットがある。また、CVD法によって形成されたアモルファスカーボン膜は、ピッチが50nm以下の超微細な段差では、段差の底にボイドが生じ、埋め込むことができないという問題がある。ピッチが50nm以下の超微細な段差は、低分子体を多く含有する材料をスピコートすることによって埋め込みが可能となる。

10

【0004】

液浸リソグラフィーによって、レジストとその下層に入射する露光時の光の角度が浅くなり、基板反射が増大している。基板反射を抑えるためにはレジストの下層の反射防止膜を多層膜にすることが効果的である。基板上に炭素密度の高い炭化水素膜（レジスト下層膜）、その上に珪素含有のレジスト中間層膜、その上にレジスト上層膜を形成した3層構造（トライレイヤー）は、炭化水素膜と珪素含有中間層膜の2層で基板反射を防止できるため、液浸リソグラフィーの適用に伴ってこの応用が急激に広がっている。

【0005】

レジスト下層膜の機能としては、スピコートによる埋め込み平坦化特性、基板をドライエッチングするときの高いドライエッチング耐性、高い反射防止効果を得るための最適な光学特性が求められる。

20

【0006】

また、レジスト下層膜に高い耐熱性が必要となる場合もある。レジスト下層膜上にハードマスク層としてp-Si、SiN、SiON、TiN、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>等を形成する場合、これらの膜の形成温度が300を超るためである。

【0007】

この様な高耐熱なレジスト下層膜材料としては、特許文献1に記載のビスナフトール化合物及びこのノボラック樹脂、特許文献2に記載のビスナフトールフルオレン及びこのノボラック樹脂、特許文献3に記載のナフトールフタレインのノボラック樹脂、特許文献4

30

【0008】

また、レジスト下層膜を形成する際のベーク時に発生するアウトガスが問題になっている。アウトガス成分はホットプレートの天板に付着し、これがウェハー上に落下すると欠陥となる。段差基板の埋め込み特性を向上させるためには、レジスト下層膜材料としてモノマー成分（低分子量成分）を添加することが効果的であるが、モノマー成分の添加量を増やすと、高温ベーク中のアウトガス量が増大する。つまり、埋め込み特性向上とアウトガス低減がトレードオフの関係になっており、このトレードオフを打破できるレジスト下層膜材料が求められている。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特許4659678号公報

【特許文献2】特許5336306号公報

【特許文献3】特開2015-18221号公報

【特許文献4】特開2015-18223号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、埋め込み特性が良好で、アウトガスの

50

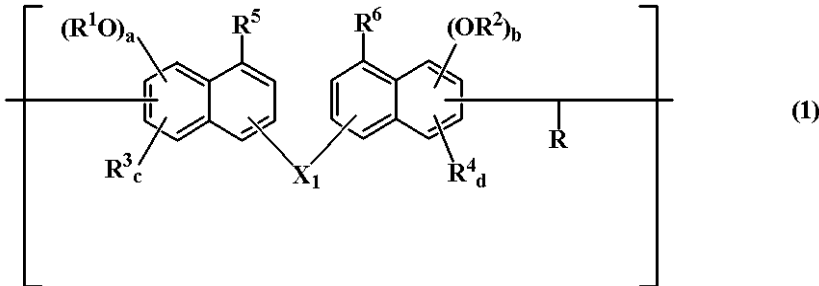
発生が少なく、かつドライエッチング耐性と耐熱性に優れたレジスト下層膜材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するために、本発明では、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂を含有するレジスト下層膜材料を提供する。

【化1】



10

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  は水素原子、酸不安定基、及びグリシジル基のいずれか、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、若しくはアルコキシカルボニル基である。 $R^3$ 、 $R^4$  は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、及び炭素数1～4のアルコキシ基のいずれか、又はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、エーテル基、若しくはスルフィド基を有していてもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、若しくは炭素数6～10のアリール基である。 $R^5$ 、 $R^6$  は水素原子であるか、あるいは $R^5$ と $R^6$ が結合して形成されるエーテル結合である。 $R$ は1つ以上のフッ素原子を有する炭素数1～10のアルキル基又は炭素数6～16のアリール基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、スルフィド基、カルボキシル基、及び窒素原子のうち1種以上を有していてもよい。 $X_1$ は単結合であるか、ヒドロキシ基、カルボキシル基、エーテル基、若しくはラクトン環を有していてもよい炭素数1～38の直鎖状、分岐状、若しくは環状の2価炭化水素基である。 $X_1$ が2価炭化水素基の場合、 $R^5$ 及び $R^6$ は $X_1$ 中の炭素原子と結合して形成されるエーテル結合であってもよい。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ は1又は2である。)

20

【0012】

このように、繰り返し単位にフッ素を導入することによって、ポリマー間の分子間結合が弱くなり、加熱時の流動性が向上し、微細なトレンチパターンが形成されている段差基板への埋め込み特性や、膜の平坦性が向上する。従って、このようなレジスト下層膜材料であれば、埋め込み特性が良好であり、アウトガスの発生が少なく、かつドライエッチング耐性と耐熱性に優れたものとなる。

30

【0013】

また、前記レジスト下層膜材料が、更にフッ素原子を有さない置換又は非置換のビスナフトール樹脂を含有するものであることが好ましい。

【0014】

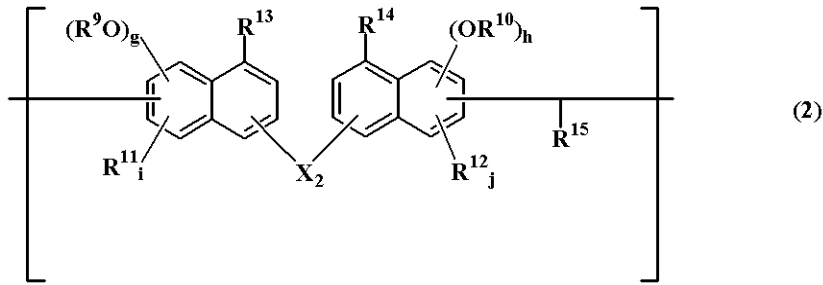
このようなレジスト下層膜材料であれば、埋め込み特性が更に良好になり、アウトガスの発生も更に低減することができる。

40

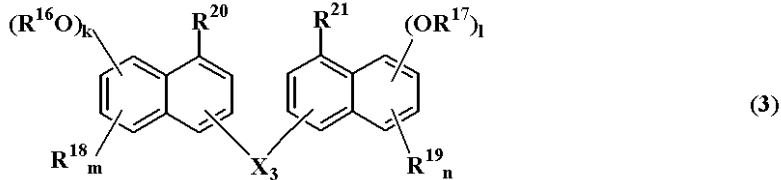
【0015】

また、前記レジスト下層膜材料が、更に下記一般式(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂及び下記一般式(3)で示されるビスナフトール誘導体のいずれか又は両方を含有するものであることが好ましい。

## 【化2】



## 【化3】



(式中、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ はそれぞれ、水素原子、酸不安定基、及びグリシジル基のいずれか、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、アシル基、若しくはアルコキシカルボニル基である。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、及び炭素数1～4のアルコキシ基のいずれか、又はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、エーテル基、若しくはスルフィド基を有していてもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、若しくは炭素数6～10のアリール基である。 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ はそれぞれ、水素原子であるか、あるいは $R^{13}$ と $R^{14}$ 、 $R^{20}$ と $R^{21}$ が結合して形成されるエーテル結合である。 $R^{15}$ は水素原子、又はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、エーテル基、スルフィド基、クロロ基、若しくはニトロ基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、若しくは炭素数6～10のアリール基である。 $X_2$ 、 $X_3$ はそれぞれ、単結合であるか、ヒドロキシ基、カルボキシル基、エーテル基、若しくはラクトン環を有していてもよい炭素数1～38の直鎖状、分岐状、若しくは環状の2価炭化水素基である。 $X_2$ が2価炭化水素基の場合、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ は $X_2$ 中の炭素原子と結合して形成されるエーテル結合であってもよく、 $X_3$ が2価炭化水素基の場合、 $R^{20}$ 及び $R^{21}$ は $X_3$ 中の炭素原子と結合して形成されるエーテル結合であってもよい。 $g$ 、 $h$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ 、及び $n$ はそれぞれ1又は2である。)

## 【0016】

このようなレジスト下層膜材料であれば、埋め込み特性が更に良好になり、アウトガスの発生も更に低減することができる。

## 【0017】

またこのとき、前記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂が、少なくとも1個以上のフッ素原子を有するアルデヒドと置換又は非置換のビスナフトール誘導体の縮合物であり、前記一般式(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂が、フッ素原子を有さないアルデヒドと置換又は非置換のビスナフトール誘導体の縮合物であることが好ましい。

## 【0018】

本発明のレジスト下層膜材料に使用されるノボラック樹脂としては、このような縮合物を好適に用いることができる。

## 【0019】

またこのとき、前記レジスト下層膜材料が、前記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と、前記一般式(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と、前記一般式(3)で示されるビスナフトール誘導体を含有するものであること

10

20

30

40

50

が好ましい。

【0020】

このように、一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂、一般式(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂、一般式(3)で示されるビスナフトール誘導体の3種をすべて含むものとする事で、埋め込み特性の向上と、アウトガスの低減を更にバランスよく達成することができる。

【0021】

またこのとき、前記レジスト下層膜材料が、前記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂の100質量部に対して、前記一般式(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と前記一般式(3)で示されるビスナフトール誘導体を合計5~10000質量部含有するものであることが好ましい。

10

【0022】

このような比率であれば、埋め込み特性の向上と、アウトガスの低減を特にバランスよく達成することができる。

【0023】

またこのとき、前記レジスト下層膜材料が、更に有機溶剤を含有するものであることが好ましい。

【0024】

このようにすることで、レジスト下層膜材料の濃度や粘度を調節でき、また、相溶性を向上させることができる。

20

【0025】

またこのとき、前記レジスト下層膜材料が、更に酸発生剤及び/又は架橋剤を含有するものであることが好ましい。

【0026】

このようにすることで、レジスト下層膜材料の架橋硬化反応を促進させることができる。

【0027】

また本発明では、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、被加工基板上に上記レジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜上に珪素含有中間層膜材料を用いて珪素含有中間層膜を形成し、該珪素含有中間層膜上にレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成し、該レジスト上層膜のパターン回路領域を露光した後、現像して前記レジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記珪素含有中間層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された珪素含有中間層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、更に、該パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして前記被加工基板にエッチングでパターンを形成するパターン形成方法を提供する。

30

【0028】

また本発明では、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、被加工基板上に上記レジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜上に、珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素酸化窒化膜、珪素炭化膜、ポリシリコン膜、窒化チタン膜、酸化チタン膜、炭化チタン膜、酸化ジルコニウム膜、又は酸化ハフニウム膜から選ばれる無機ハードマスク中間層膜を形成し、該無機ハードマスク中間層膜上にレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成し、該レジスト上層膜のパターン回路領域を露光した後、現像して前記レジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記無機ハードマスク中間層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された無機ハードマスク中間層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、更に、該パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして前記被加工基板にエッチングでパターンを形成するパターン形成方法を提供する。

40

50



## 【0029】

また本発明では、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、被加工基板上に上記レジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜上に、珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素酸化窒化膜、珪素炭化膜、ポリシリコン膜、窒化チタン膜、酸化チタン膜、炭化チタン膜、酸化ジルコニウム膜、又は酸化ハフニウム膜から選ばれる無機ハードマスク中間層膜を形成し、該無機ハードマスク中間層膜上に有機反射防止膜を形成し、該有機反射防止膜上にレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成して4層レジスト膜とし、前記レジスト上層膜のパターン回路領域を露光した後、現像して前記レジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記有機反射防止膜及び無機ハードマスク中間層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された無機ハードマスク中間層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、更に、該パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして前記被加工基板にエッチングでパターンを形成するパターン形成方法を提供する。

10

## 【0030】

また本発明では、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、被加工基板上に上記レジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜上に、珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素酸化窒化膜、珪素炭化膜、ポリシリコン膜、窒化チタン膜、酸化チタン膜、炭化チタン膜、酸化ジルコニウム膜、又は酸化ハフニウム膜から選ばれる無機ハードマスク中間層膜を形成し、該無機ハードマスク中間層膜上に炭化水素膜材料を用いて炭化水素膜をスピンコートで形成し、該炭化水素膜上に珪素含有中間層膜材料を用いて珪素含有中間層膜を形成し、該珪素含有中間層膜上にレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成して5層レジスト膜とし、前記レジスト上層膜のパターン回路領域を露光した後、現像して前記レジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記珪素含有中間層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された珪素含有中間層膜をマスクにして前記炭化水素膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された前記炭化水素膜をエッチングマスクにして前記無機ハードマスク中間層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された前記無機ハードマスク中間層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、更に、該パターンが転写されたレジスト下層膜を、マスクにして前記被加工基板にエッチングでパターンを形成するパターン形成方法を提供する。

20

30

## 【0031】

埋め込み特性が良好で、アウトガスの発生が少なく、かつドライエッチング耐性及び耐熱性に優れた本発明のレジスト下層膜材料を用いてパターン形成を行うことにより、半導体装置等の製造工程における微細加工時の欠陥を大幅に低減することができる。

## 【0032】

またこのとき、前記無機ハードマスク中間層膜を、CVD法、ALD法、及びスパッタリング法のいずれかで形成することが好ましい。

## 【0033】

このような方法であれば、無機ハードマスク中間層膜の形成に好適である。

40

## 【0034】

またこのとき、前記レジスト上層膜材料として、珪素原子を含有するポリマーを含まないものを用いて、かつ、前記珪素含有中間層膜又は前記無機ハードマスク中間層膜をマスクにして行う前記レジスト下層膜のエッチングを、酸素ガス又は水素ガスを含有するエッチングガスを用いて行うことが好ましい。

## 【0035】

このようにすることで、レジスト上層膜の除去と、レジスト下層膜のエッチングを同時に行うことができる。

## 【発明の効果】

50

【0036】

以上のように、本発明のレジスト下層膜材料であれば、埋め込み特性が良好で、アウトガスの発生が少なく、かつドライエッチング耐性と耐熱性に優れたレジスト下層膜を形成することができる。また、レジスト下層膜の膜厚均一性も向上させることができる。また、このようなレジスト下層膜材料を用いた本発明のパターン形成方法であれば、基板を十分に埋め込むことができ、かつアウトガスの発生を抑えることができるため、半導体装置等の製造工程における微細加工時の欠陥を大幅に低減することが可能となる。従って、本発明のレジスト下層膜材料及びパターン形成方法は、特に、共ピッチの細いトレンチパターンの埋め込みと、欠陥の発生源となるレジスト下層膜のバーク時のアウトガスの発生を抑えることが求められる Fin - FET 等の 3 次元デバイスの製造などに好適である。

10

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】珪素含有中間層膜を用いた、本発明の3層プロセスのパターン形成方法の一例を示すフロー図である。

【図2】無機ハードマスク中間層膜を用いた、本発明の3層プロセスのパターン形成方法の一例を示すフロー図である。

【図3】本発明の4層プロセスのパターン形成方法の一例を示すフロー図である。

【図4】本発明の5層プロセスのパターン形成方法の一例を示すフロー図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

20

上述のように、埋め込み特性が良好で、アウトガスの発生が少ないレジスト下層膜材料の開発が求められていた。埋め込み特性を向上させるにはレジスト下層膜材料にモノマー成分を添加することが有効である。ところがモノマー成分を添加すると、バーク時にこのモノマー成分が蒸発してアウトガスとなり、ホットプレートの天板に付着する。この天板に付着したものが落下すると欠陥の原因となるため、埋め込み特性の向上性能とアウトガスの防止性能はトレードオフの関係になる。本発明者らは、埋め込み特性に優れ、かつアウトガスの発生が少ないレジスト下層膜材料を構築するために鋭意検討を重ね、モノマー成分を添加した場合に、段差基板側には埋め込みに有効なモノマー成分が多く、表層にはポリマー成分が多く分布するレジスト下層膜の構成が、埋め込み特性の向上とアウトガスの発生の抑制の両立に効果的であることに想到した。

30

【0039】

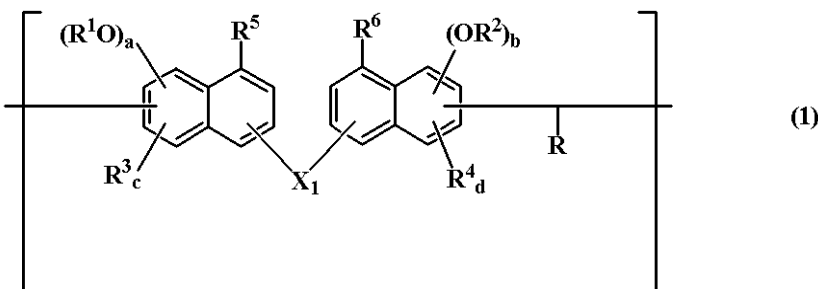
本発明者らは、更に検討を重ね、一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂を含有するレジスト下層膜材料であれば、埋め込み特性を向上させるとともに、モノマー成分を多く含有する場合においてもアウトガスの発生を抑えることができることを見出し、更に、一般式(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂及び一般式(3)で示されるビスナフトール誘導体のいずれか又は両方をブレンドすることで、更に効果的に埋め込み特性を向上させ、アウトガスの発生の抑制できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0040】

即ち、本発明は、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂を含有するレジスト下層膜材料である。

40

【化4】



50

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  は水素原子、酸不安定基、及びグリシジル基のいずれか、又は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、若しくはアルコキシカルボニル基である。 $R^3$ 、 $R^4$  は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、及び炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基のいずれか、又はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、エーテル基、若しくはスルフィド基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、若しくは炭素数 6 ~ 10 のアリール基である。 $R^5$ 、 $R^6$  は水素原子であるか、あるいは  $R^5$  と  $R^6$  が結合して形成されるエーテル結合である。 $R$  は 1 つ以上のフッ素原子を有する炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 16 のアリール基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、スルフィド基、カルボキシル基、及び窒素原子のうち 1 種以上を有して

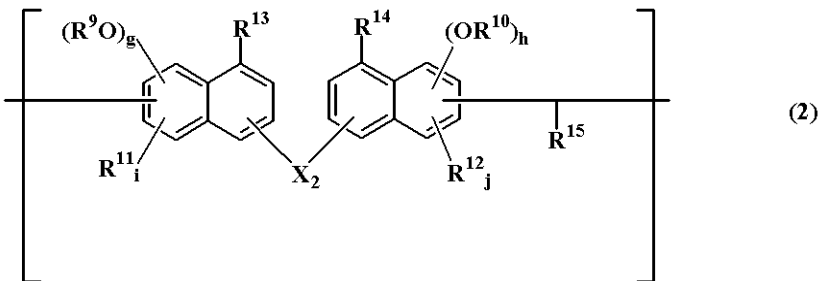
10

【0041】

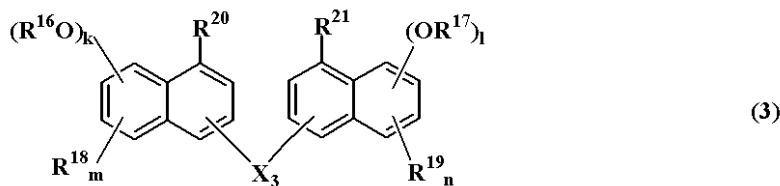
また、本発明のレジスト下層膜材料は、更にフッ素原子を有さない置換又は非置換のビスナフトール樹脂を含有するものであることが好ましく、より具体的には、上記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂に加えて、下記一般式(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂及び下記一般式(3)で示されるビスナフトール誘導体のいずれか又は両方を含有するものであることが好ましい。

20

【化5】



【化6】



30

(式中、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$  はそれぞれ、水素原子、酸不安定基、及びグリシジル基のいずれか、又は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、アシル基、若しくはアルコキシカルボニル基である。 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$  はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、及び炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基のいずれか、又はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、エーテル基、若しくはスルフィド基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、若しくは炭素数 6 ~ 10 のアリール基である。 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$  はそれぞれ、水素原子であるか、あるいは  $R^{13}$  と  $R^{14}$ 、 $R^{20}$  と  $R^{21}$  が結合して形成されるエーテル結合である。 $R^{15}$  は水素原子、又はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、エーテル基、スルフィド基、クロロ基、若しくはニトロ基を有していてもよい炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、若しくは炭素数 6 ~ 10 のアリール基である。 $X_2$ 、 $X_3$  はそれぞれ、単結合であるか、ヒドロキシ基、カルボキシル基、エーテル基、若しくはラクトン環を有していてもよい炭素数 1 ~ 38 の直鎖状、分岐状、若しくは環状の 2 価炭化水素基である。 $X_2$  が 2 価

40

50

炭化水素基の場合、 $R^{13}$  及び  $R^{14}$  は  $X_2$  中の炭素原子と結合して形成されるエーテル結合であってもよく、 $X_3$  が 2 価炭化水素基の場合、 $R^{20}$  及び  $R^{21}$  は  $X_3$  中の炭素原子と結合して形成されるエーテル結合であってもよい。 $g$ 、 $h$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $l$ 、 $m$ 、及び  $n$  はそれぞれ 1 又は 2 である。) )

【0042】

以下、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0043】

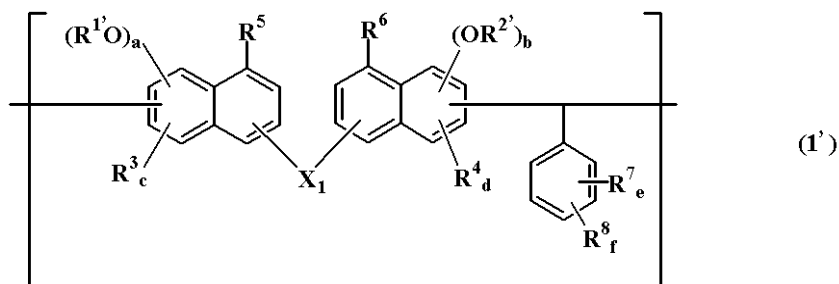
<レジスト下層膜材料>

本発明のレジスト下層膜材料は、上記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するフッ素化されたビスナフトールノボラック樹脂を含有するものである。フッ素化されたビスナフトールノボラック樹脂は、フッ素化されていないビスナフトールノボラック樹脂よりも粘性が低く、高温ベーク時における流動性が高く、凹凸がある基板の平坦性に優れる特徴がある。更には、これに加えて上記一般式(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂及び上記一般式(3)で示されるビスナフトール誘導体のいずれか又は両方を含有するものとすることができる。このようなレジスト下層膜材料であれば、スピコート中に一般式(1)で示されるフッ素化されたビスナフトールノボラック樹脂が膜表面を覆う。このフッ素原子を含む層の存在によって、埋め込み特性を向上させるためのモノマー成分を含むレジスト下層膜材料を高温でベークした場合でも、アウトガスの発生を抑えることができる。

【0044】

なお、上記一般式(1)で示される繰り返し単位としては、特に限定されないが、例えば、下記一般式(1')で示される繰り返し単位を好ましい例として挙げることもできる。

【化7】



(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $X_1$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、及び  $d$  は上記と同様である。 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$  はそれぞれ、水素原子、酸不安定基、及びグリシジル基のいずれか、又は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、アシル基、若しくはアルコキシカルボニル基である。 $R^7$  はフッ素原子、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 4 のアルキル基又はアルコキシ基、及び置換又は非置換の 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール基のいずれかであり、これらの基がスルフィド基を有していてもよい。 $R^8$  は水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、及び炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、アルコキシ基、又はアルコキシカルボニル基のいずれかである。 $e$  は 1 ~ 5 の整数、 $f$  は 0 ~ 4 の整数であり、 $e + f = 5$  である。) )

【0045】

また、上記一般式(3)で示されるビスナフトール誘導体をモノマー成分として加えることによって、段差基板での埋め込み特性が更に向上する。通常、このようなモノマー成分の添加によって、ベーク中のアウトガスの発生が多くなるが、本発明のレジスト下層膜材料では、上記のように、上記一般式(1)で示されるフッ素化されたビスナフトールノボラック樹脂が、コート時に、レジスト下層膜の表面に移動し、この樹脂が多く含まれる樹脂層がレジスト下層膜の表面に形成される。レジスト下層膜表面がこのフッ素原子を含有するビスナフトールノボラック樹脂の樹脂層によって覆われることによって、モノマー成分を含む場合においても、ベーク中にモノマー成分がレジスト下層膜表面から蒸発して

アウトガスとなることを抑えることができる。これは、アウトガスの発生を抑えて埋め込み特性を向上させるための有効な手段である。

【0046】

また、レジスト下層膜上の珪素含有中間層膜（SOG膜）をフッ化水素酸水溶液で剥離する場合やTiN膜やBPSG（Boron Phosphorus Silicate Glass）膜をアルカリ性の剥離液SC（Standard Clean）1で剥離する場合のレジスト下層膜表面のダメージを防ぐためにも、レジスト下層膜表層にフッ素原子を含有する層が形成されていることは効果的である。これは、フッ素の撥水性によってフッ化水素酸水溶液やSC1のレジスト下層膜への浸透を防ぐことができるためである。

10

【0047】

更に、ナフタレン環はArFエキシマレーザーの波長193nmにおける吸収が比較的小さいために、レジスト下層膜からの反射を抑えることができ、しかも縮合芳香族環であるため、ドライエッチング耐性が高いという利点を持つ。

【0048】

また、レジスト下層膜の上にはスピコートで形成される珪素含有中間層膜だけでなく、SiON膜やTiN膜等の反射防止膜とハードマスクを兼用した無機膜が形成される場合がある。SiON膜は反射防止効果に優れるだけでなく、スピコートで形成された珪素含有中間層膜よりもドライエッチング耐性が高いという特徴を持つ。また、TiN膜はドライエッチング耐性が高いだけでなく、SC1等のアルカリ性の剥離液で剥離できると

20

【0049】

また、例えばホールパターンが形成されている段差基板上に下層膜溶液を塗布した場合、塗布直後はホールの底には空隙が存在しており、高温ベーク後にホールの底への埋め込みが行われる。このことは、ベーク中に樹脂の流動が起き、樹脂がホールの底に埋め込まれ、空隙はボイドとなって下層膜表面方向に移動して消失することを示している。

30

【0050】

通常、樹脂を含有する溶液を500rpm以下の低速で回転させ、その後ベークによって溶剤を蒸発させると不均一な膜厚となる。一方、700rpm以上の回転でスピコートした場合は膜厚の不均一現象は起こらない。低速回転スピコート後のベークで膜厚が不均一になる現象はマランゴニ効果による。

【0051】

同様のマランゴニ効果は、下層膜樹脂の高温ベーク時にも起こっていると考えられる。モノマーだけから構成される樹脂材料を使用した場合に、コート後にウェハーエッジからのプルバック現象や、膜厚が不均一化する現象が起こることは、マランゴニ効果から説明できる。高温物質は表面張力が低く、これが膜表面に移動し温度が下がることによって表面張力が高くなる。一般的には表面張力が低い材料が膜表面を覆う方がエネルギー的には安定であるが、マランゴニ効果では逆であるためにエネルギー的に不安定となり、膜厚の不均一が生じるのである。

40

【0052】

これに対し、本発明のレジスト下層膜材料は、フッ素を含有する表面張力が低い材料（即ち、一般式（1）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂）を含有するものであるため、この表面張力が低い材料によって膜表面が覆われ、マランゴニ効果による不安定性を解消することができる。即ち、膜厚均一性も向上させることができる。

【0053】

50

本発明のレジスト下層膜材料は、上記のように、一般式(1)で示される繰り返し単位を有するフッ素化されたビスナフトールノボラック樹脂を必須とし、好ましくは更に一般式(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と一般式(3)で示されるビスナフトール誘導体のうちいずれか一方、又はこれらの両方を含むものである。即ち、一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂単独でも良いし、一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と一般式(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂を含み、一般式(3)で示されるビスナフトール誘導体を含まないものとしてもよいし、一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と一般式(3)で示されるビスナフトール誘導体を含み、一般式(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂を含まないものとしてもよいし、一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と一般式(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と一般式(3)で示されるビスナフトール誘導体の3種をすべて含むものとしてもよい。

10

## 【0054】

中でも、一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と一般式(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と一般式(3)で示されるビスナフトール誘導体の3種をすべて含むものとするのが最も好ましい。

## 【0055】

このように、一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂、一般式(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂、一般式(3)で示されるビスナフトール誘導体の3種をすべて含むものとする事で、埋め込み特性の向上と、アウトガスの低減を更にバランスよく達成することができる。

20

## 【0056】

また、本発明のレジスト下層膜材料に含まれる上記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂は、少なくとも1個以上のフッ素原子を有するアルデヒドと置換又は非置換のビスナフトール誘導体の縮合物であることが好ましい。また、上記一般式(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂は、フッ素原子を有さないアルデヒドと置換又は非置換のビスナフトール誘導体の縮合物であることが好ましい。

## 【0057】

本発明のレジスト下層膜材料に使用されるノボラック樹脂としては、このような縮合物を好適に用いることができる。

30

## 【0058】

上記一般式中の $X_1$ 、 $X_2$ 、及び $X_3$ で示される炭素数1~38の直鎖状、分岐状、若しくは環状の2価炭化水素基としては、より具体的には、炭素数1~38の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキレン基、アリーレン基、及びアラルキレン基等を例示できる。

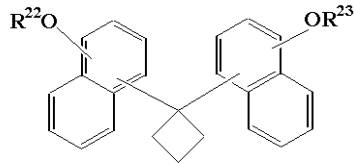
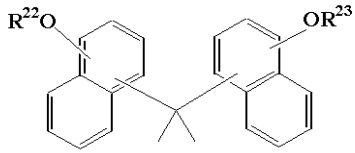
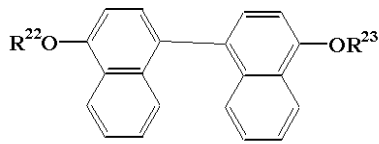
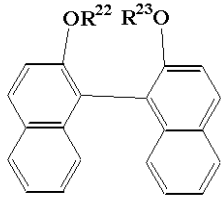
## 【0059】

上記一般式(1)、(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂を得るためのモノマーとして用いることができるビスナフトール誘導体としては、具体的には下記のものを用いることができる。また、上記一般式(3)で示されるビスナフトール誘導体としても、下記のものを用いることができる。

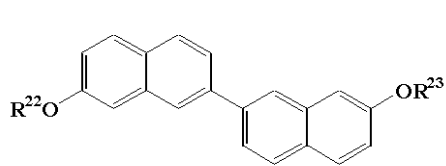
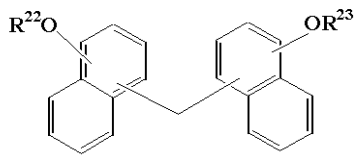
40

## 【0060】

【化 8】



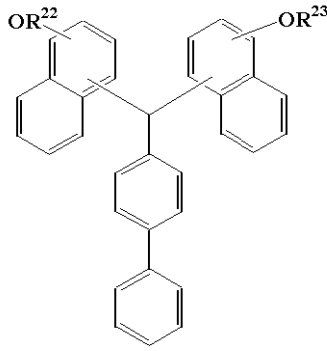
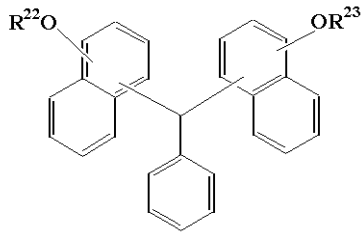
10



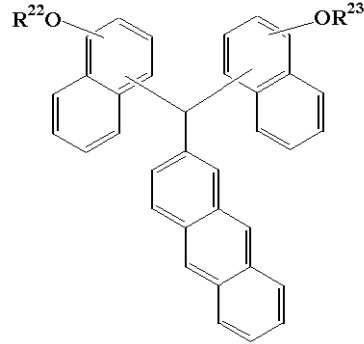
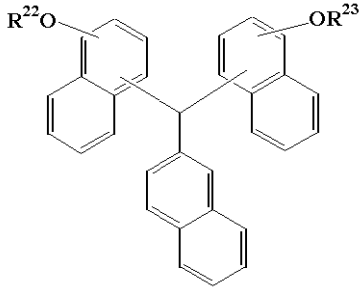
【 0 0 6 1 】

20

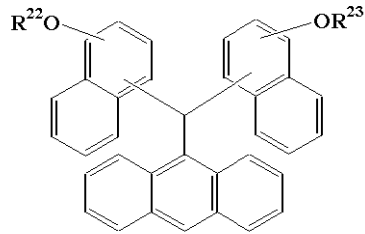
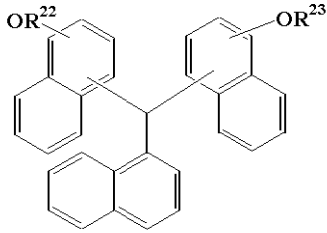
【化 9】



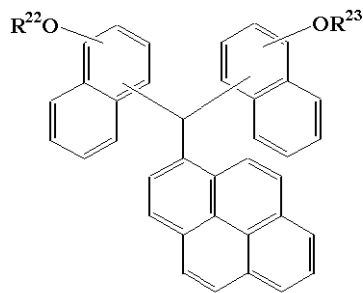
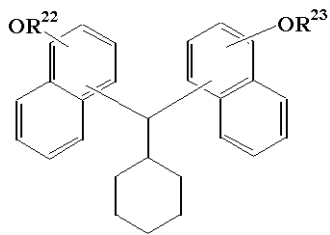
10



20



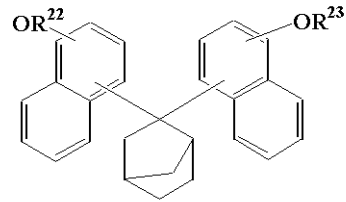
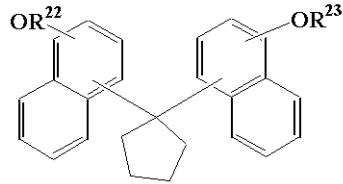
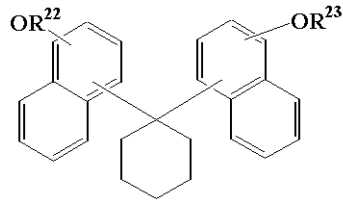
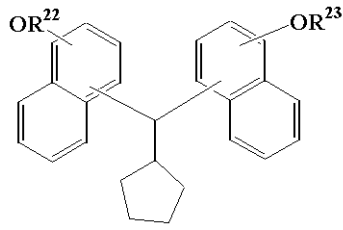
30



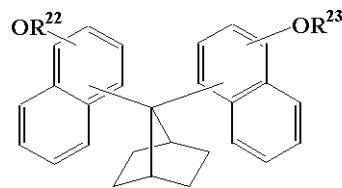
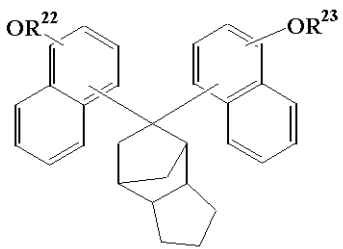
【 0 0 6 2 】



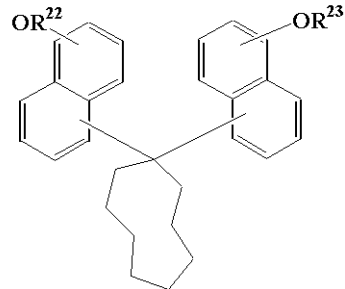
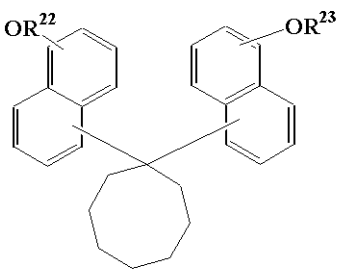
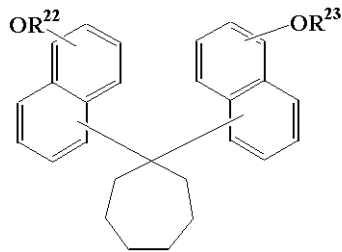
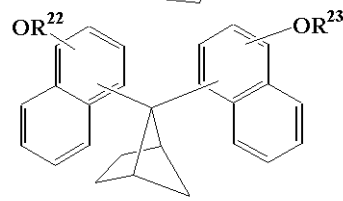
【化 1 0】



10



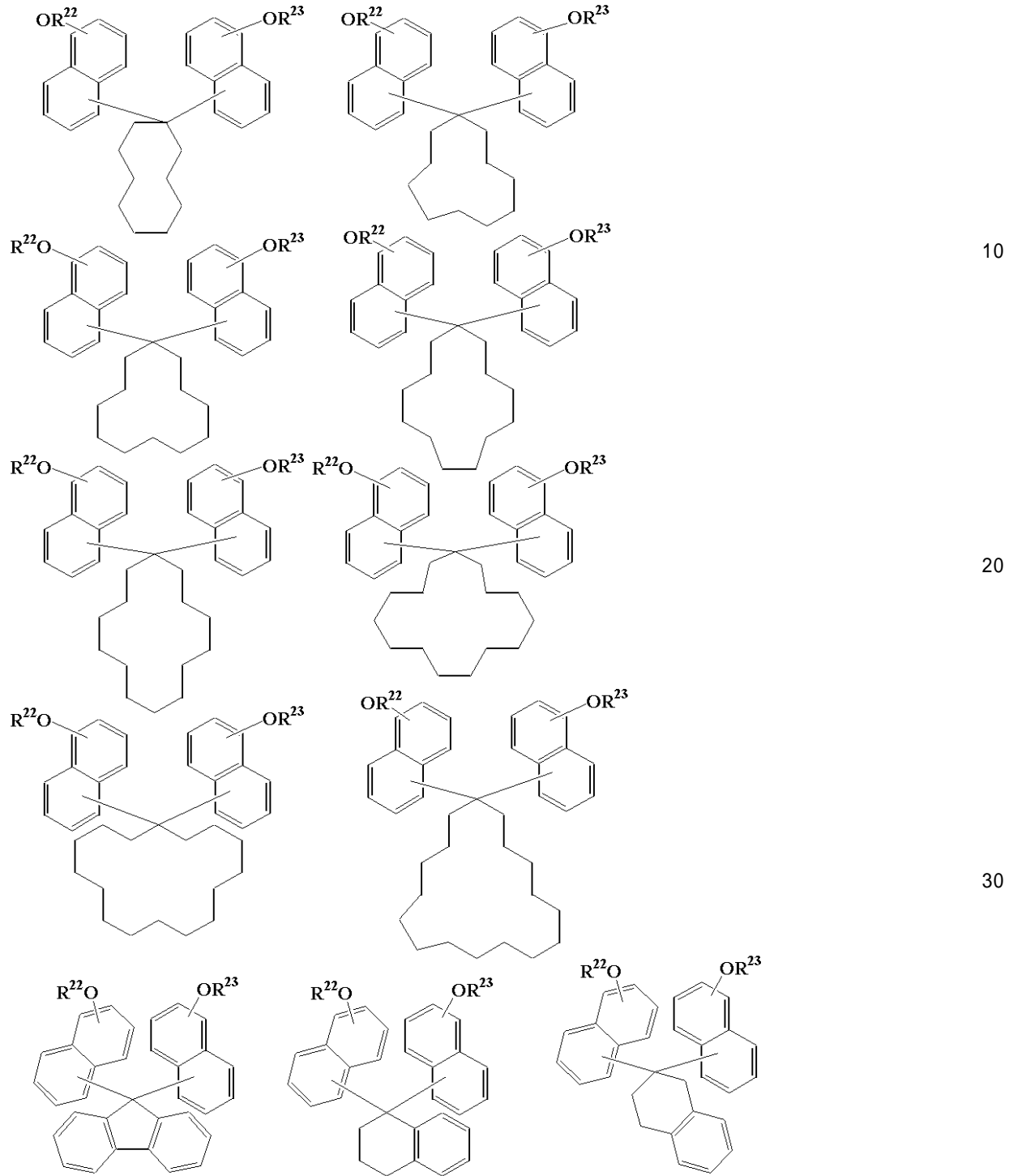
20



30

【 0 0 6 3】

【化 1 1】



【 0 0 6 4 】

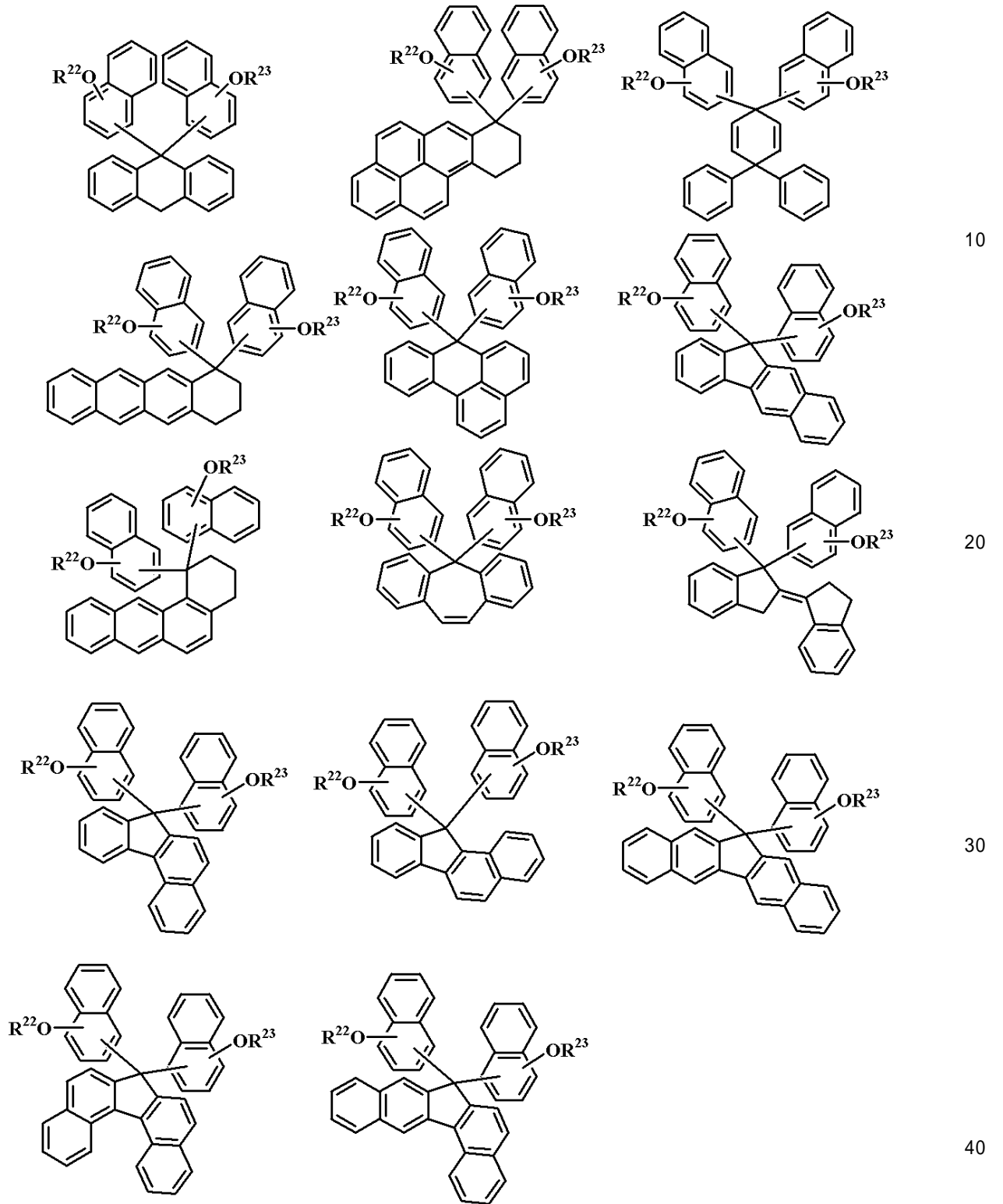
10

20

30

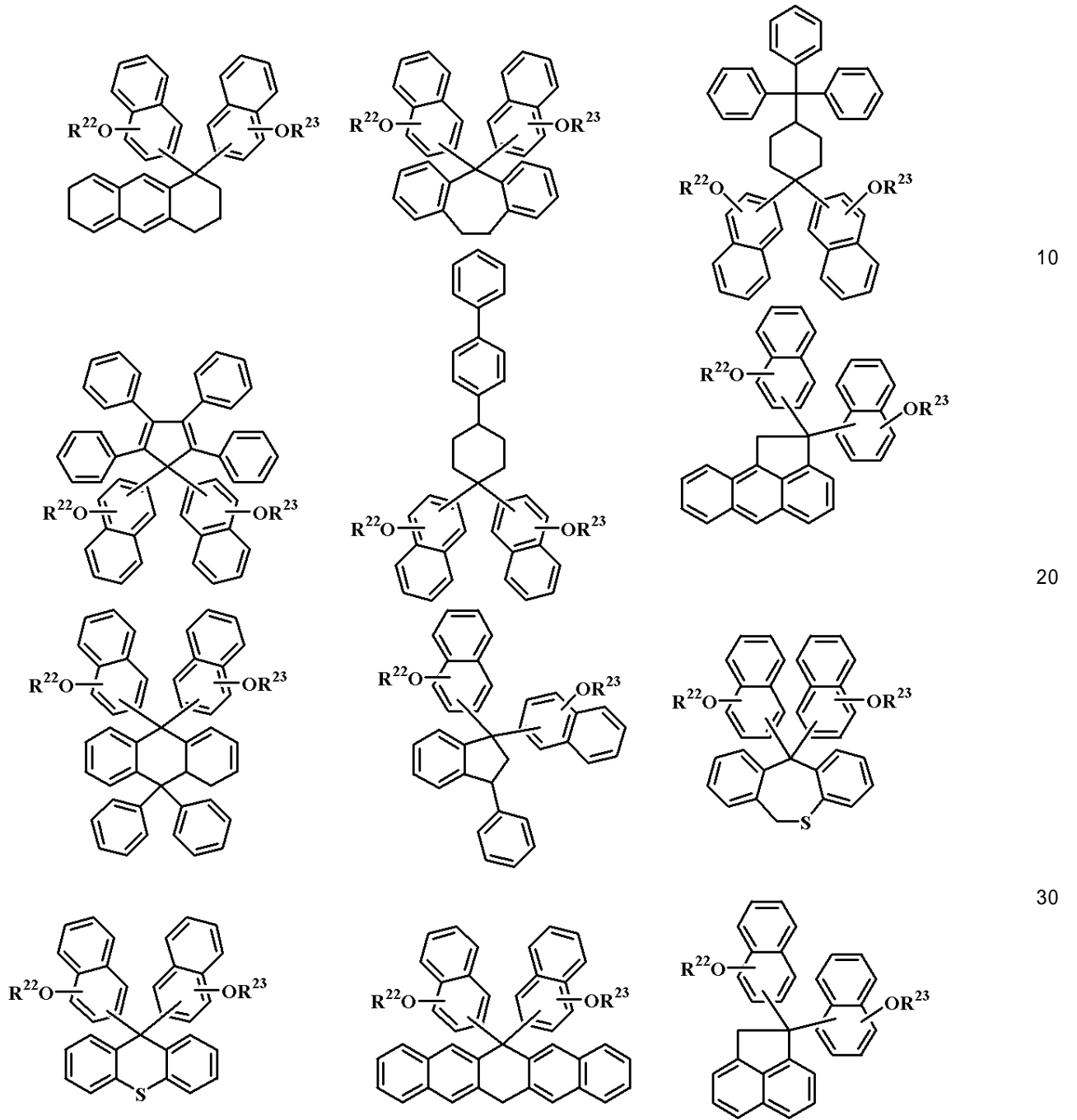
40

【化 1 2】



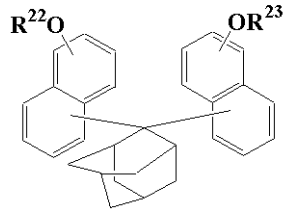
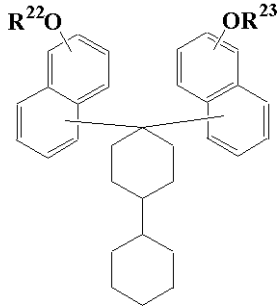
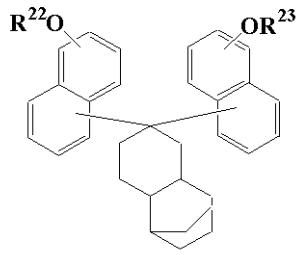
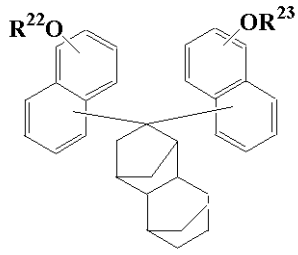
【 0 0 6 5 】

【化 1 3】

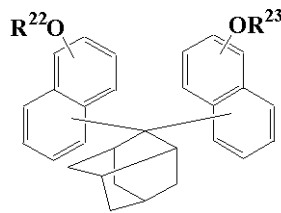
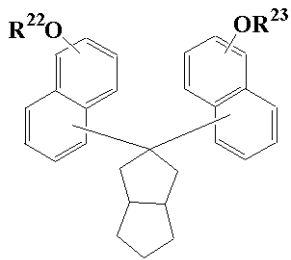


【 0 0 6 6 】

【化 1 4】



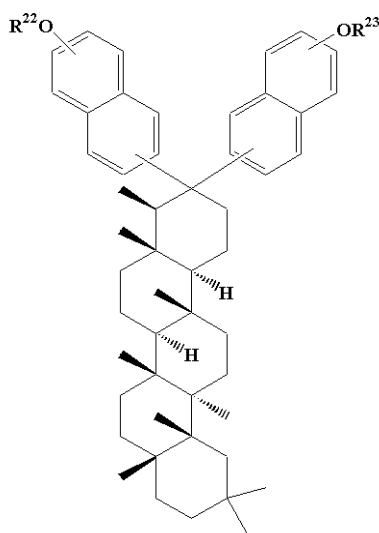
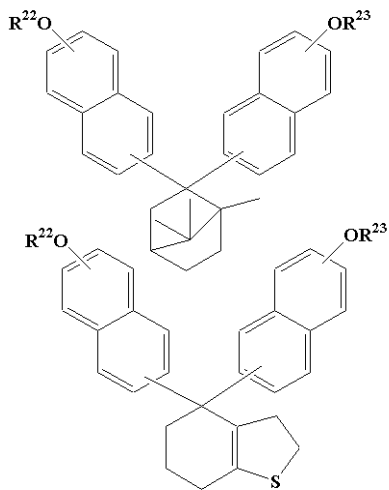
10



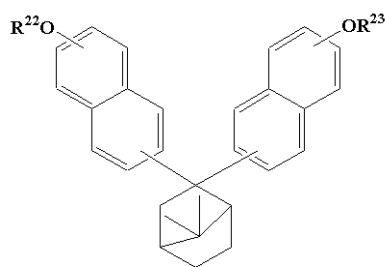
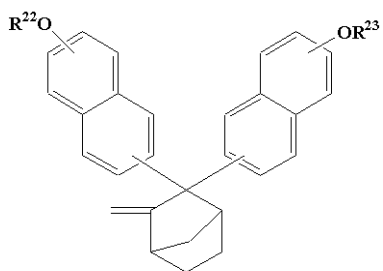
20

【 0 0 6 7】

【化 1 5】



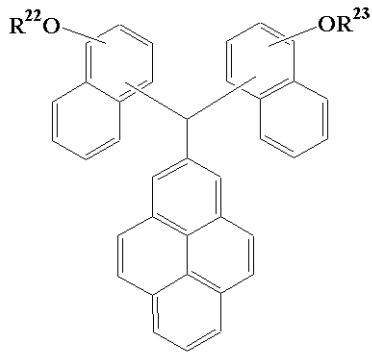
30



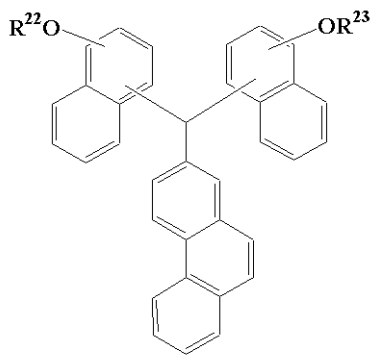
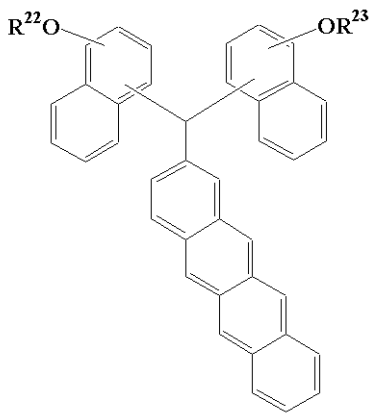
40

【 0 0 6 8】

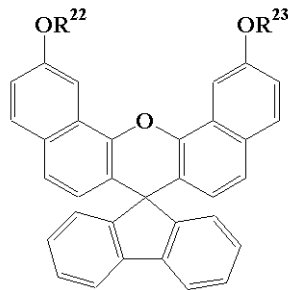
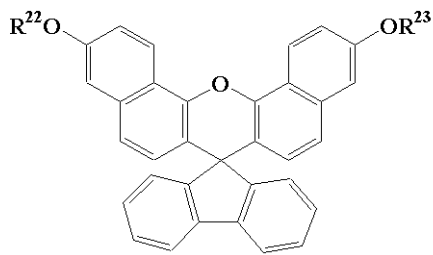
【化 1 6】



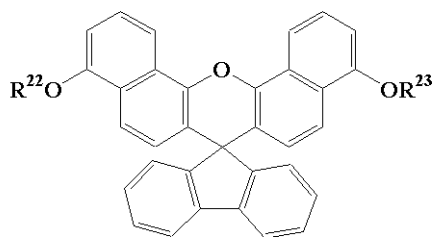
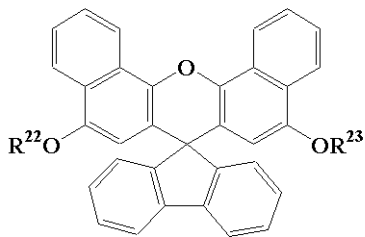
10



20



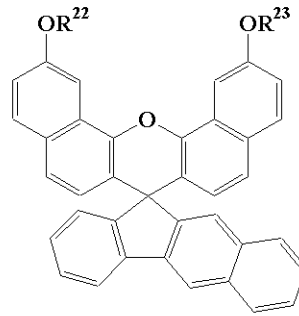
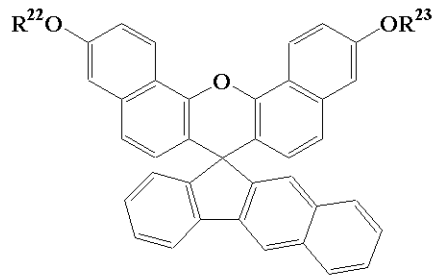
30



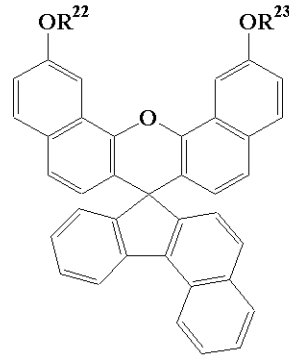
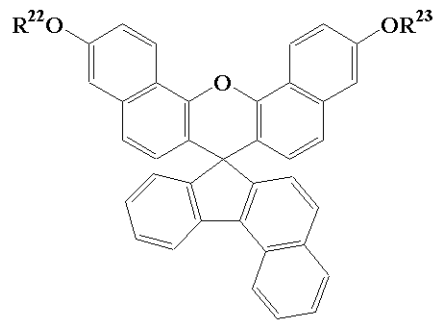
【 0 0 6 9】

40

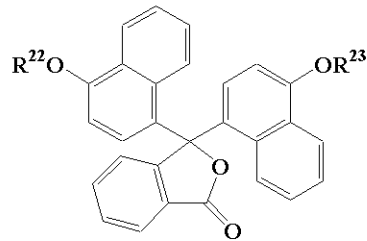
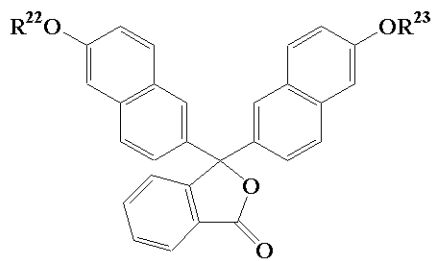
【化 17】



10



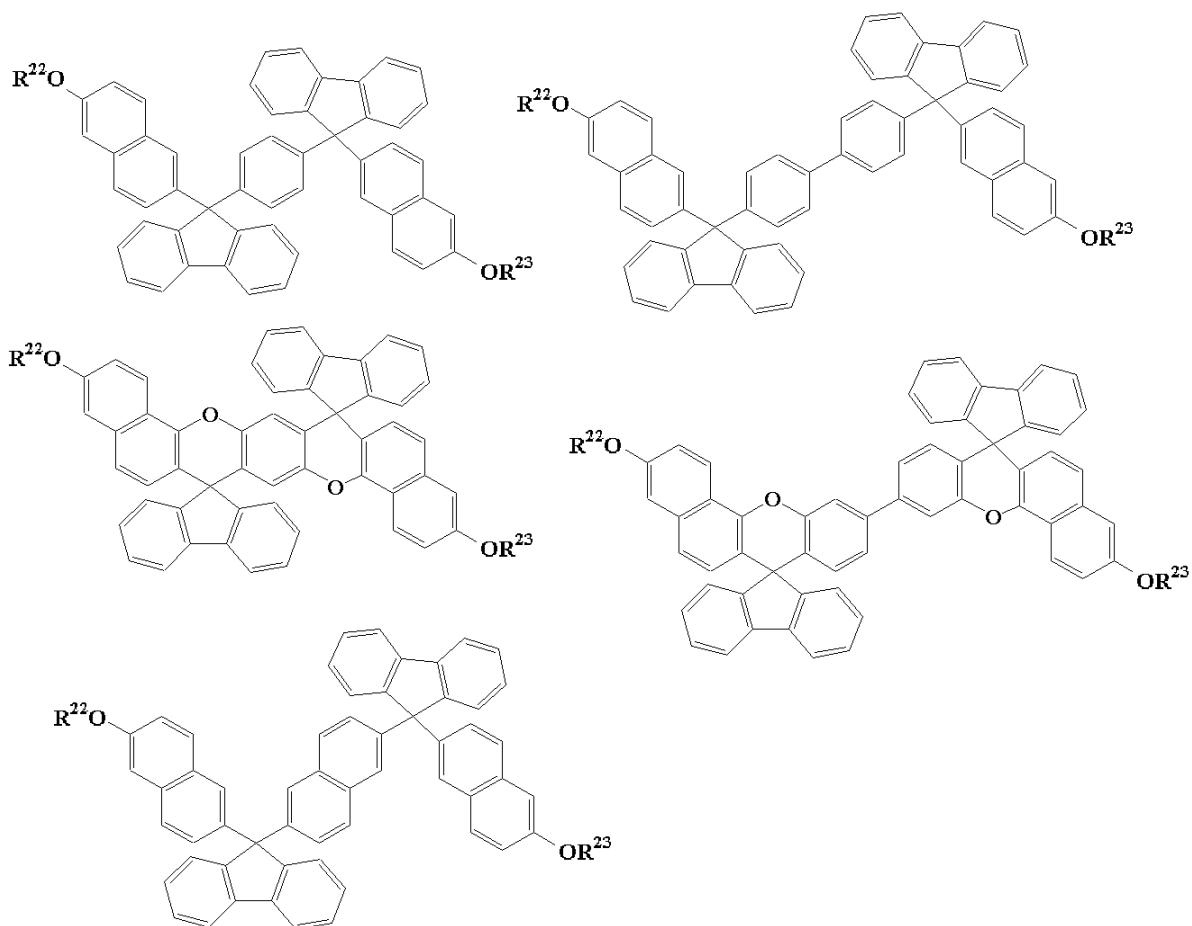
20



30

【 0 0 7 0 】

## 【化 1 8】



10

20

## 【0071】

ここで、 $R^{22}$ は、 $R^1$ 、 $R^9$ 、 $R^{16}$ を示し、 $R^{23}$ は $R^2$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{17}$ を示す。また、上記一般式(1)、(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂を得るためのビスナフトール誘導体と、埋め込み特性向上のための上記一般式(3)で示されるビスナフトール誘導体は、同一でも非同ーでも構わない。

30

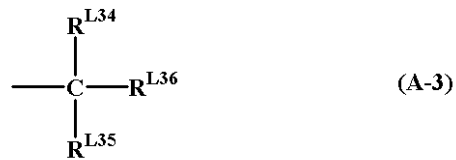
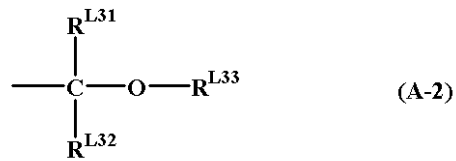
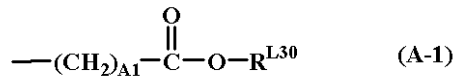
## 【0072】

ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ が酸不安定基の場合、これらは同一でも非同ーでもよく、特に下記式(A-1)~(A-3)で示される基等を例示できる。

## 【0073】



## 【化 19】



10

## 【0074】

上記式(A-1)において、 $\text{R}^{L30}$ は、炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、炭素数1~6のアルキル基を有するトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基、又は上記一般式(A-3)で示される置換基である。三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が例示でき、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が例示でき、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサソラン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキサソラン-5-イル基等が例示できる。A1は0~6の整数である。

20

## 【0075】

上記式(A-1)で示される酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

30

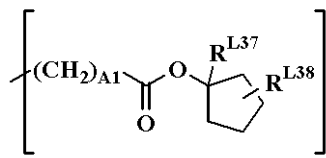
## 【0076】

更に、三級アルキル基としては、下記に示す式(A-1)-1~(A-1)-10で示される置換基を挙げることもできる。

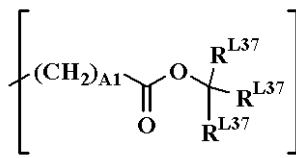
40

## 【0077】

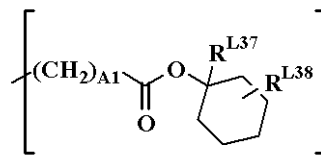
## 【化20】



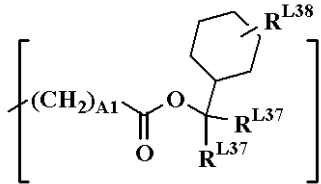
(A-1)-1



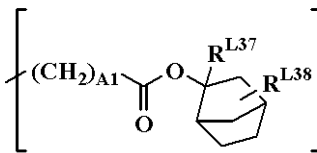
(A-1)-2



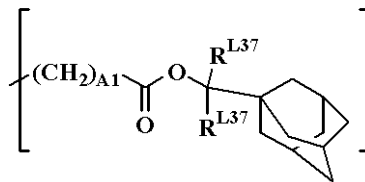
(A-1)-3



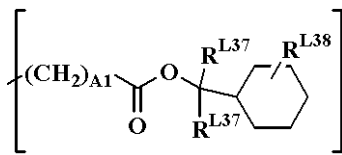
(A-1)-4



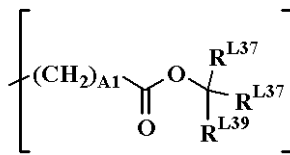
(A-1)-5



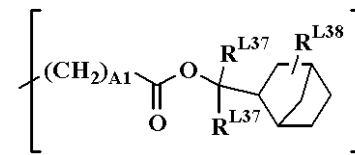
(A-1)-6



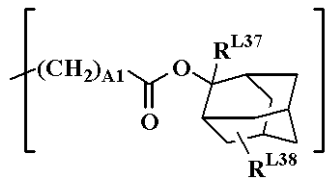
(A-1)-7



(A-1)-8



(A-1)-9



(A-1)-10

## 【0078】

ここで、 $R^{L37}$  は互いに同一又は異種の炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基又は炭素数 6 ~ 17 のアリール基であり、 $R^{L38}$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基である。また、 $R^{L39}$  は、互いに同一又は異種の炭素数 2 ~ 10 の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基又は炭素数 6 ~ 20 のアリール基である。A1 は前述の通りである。

## 【0079】

上記式 (A-2) において、 $R^{L31}$ 、 $R^{L32}$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 18、好ましくは 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基である。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、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示できる。 $R^{L33}$  は、炭素数 1 ~ 18、好ましくは炭素数 1 ~ 10 の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい 1 価の炭化水素基であり、特に直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基、及びこれらの水素原子の一部がヒドロキシ基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを例示でき、具体的には下記の置換アルキル基等を例示できる。

## 【0080】

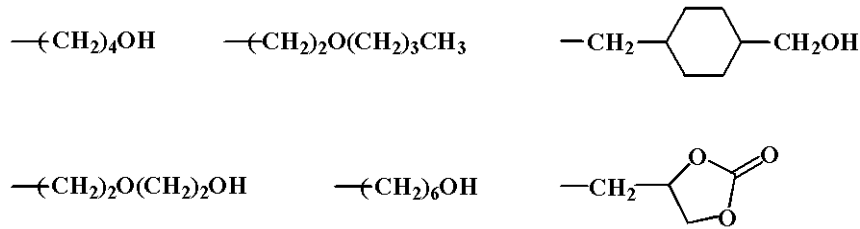
10

20

30

40

## 【化21】



## 【0081】

10

$R^{L31}$ と $R^{L32}$ 、 $R^{L31}$ と $R^{L33}$ 、 $R^{L32}$ と $R^{L33}$ とは結合して、これらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、環を形成する場合には環の形成に關与する $R^{L31}$ 、 $R^{L32}$ 、 $R^{L33}$ はそれぞれ炭素数1~18、好ましくは炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。環としては、炭素数3~10が好ましく、特に炭素数4~10が好ましい。

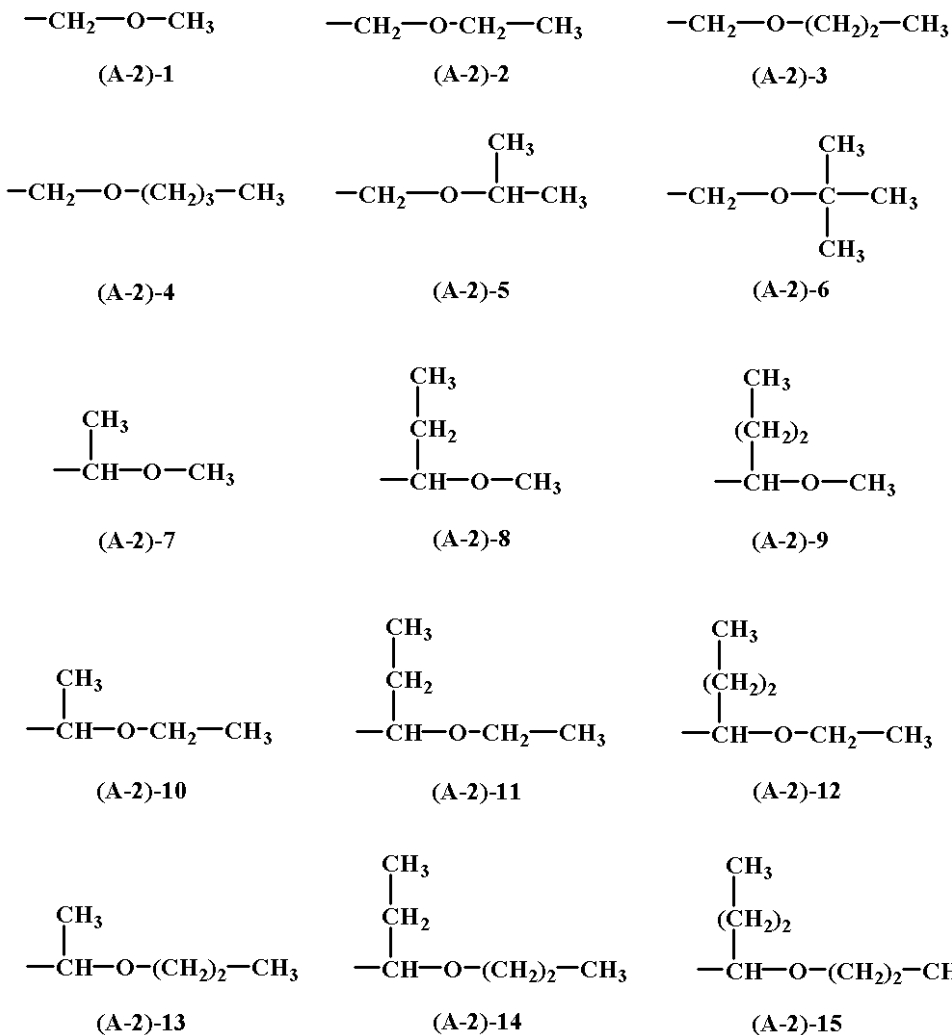
## 【0082】

上記式(A-2)で示される酸不安定基のうち、直鎖状又は分岐状のものとしては、下記式(A-2)-1~(A-2)-69のものを例示できる。

## 【0083】

## 【化22】

20



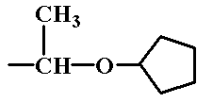
30

40

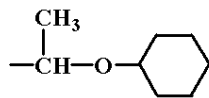
## 【0084】

50

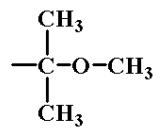
【化 2 3】



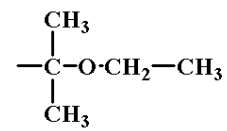
(A-2)-16



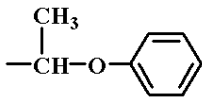
(A-2)-17



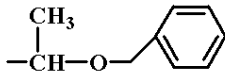
(A-2)-18



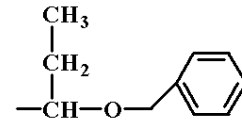
(A-2)-19



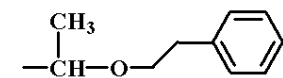
(A-2)-20



(A-2)-21

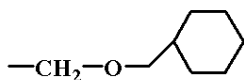


(A-2)-22

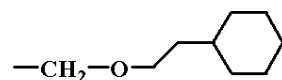


(A-2)-23

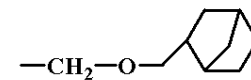
10



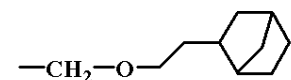
(A-2)-24



(A-2)-25

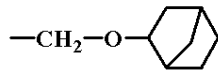


(A-2)-26

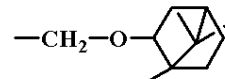


(A-2)-27

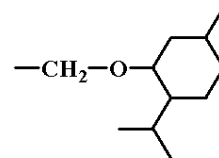
20



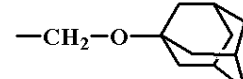
(A-2)-28



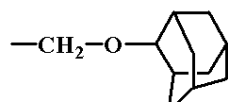
(A-2)-29



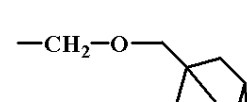
(A-2)-30



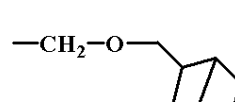
(A-2)-31



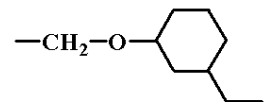
(A-2)-32



(A-2)-33



(A-2)-34

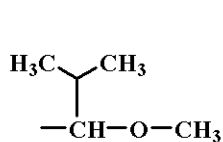


(A-2)-35

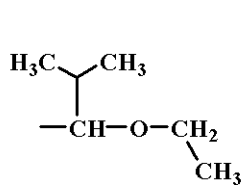
30

【 0 0 8 5 】

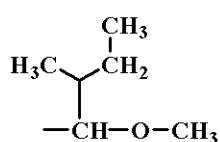
【化 2 4】



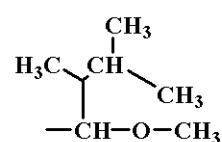
(A-2)-36



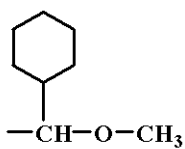
(A-2)-37



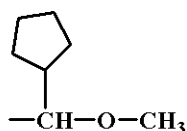
(A-2)-38



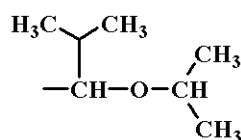
(A-2)-39



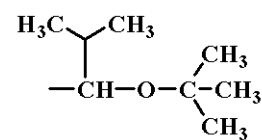
(A-2)-40



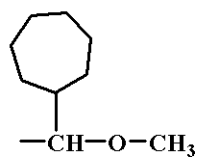
(A-2)-41



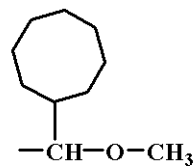
(A-2)-42



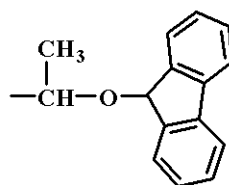
(A-2)-43



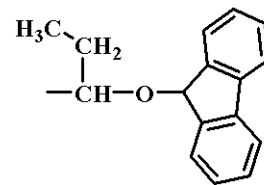
(A-2)-44



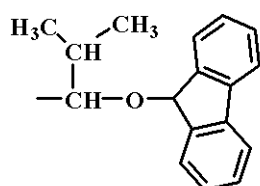
(A-2)-45



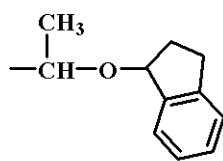
(A-2)-46



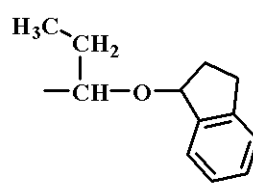
(A-2)-47



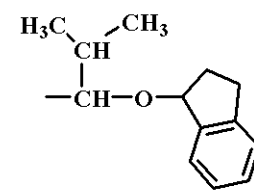
(A-2)-48



(A-2)-49



(A-2)-50



(A-2)-51

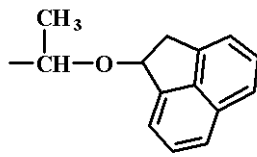
【 0 0 8 6 】

10

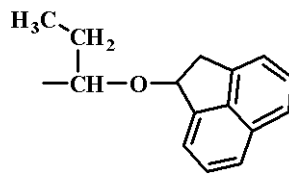
20

30

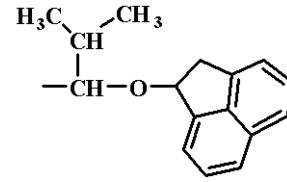
## 【化 2 5】



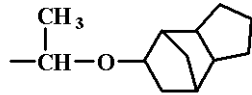
(A-2)-52



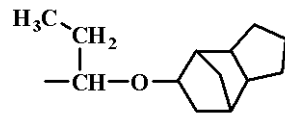
(A-2)-53



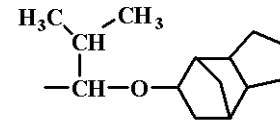
(A-2)-54



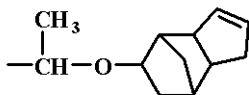
(A-2)-55



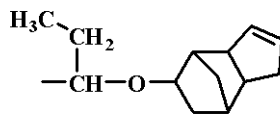
(A-2)-56



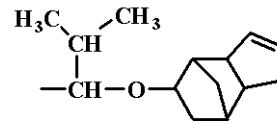
(A-2)-57



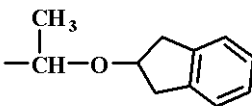
(A-2)-58



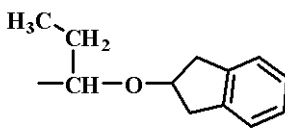
(A-2)-59



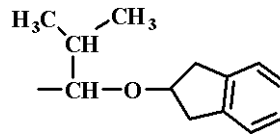
(A-2)-60



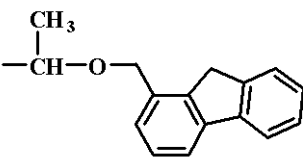
(A-2)-61



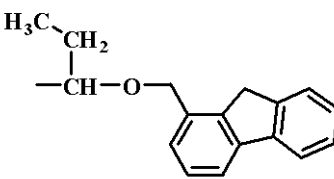
(A-2)-62



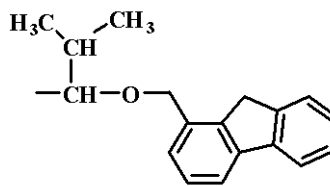
(A-2)-63



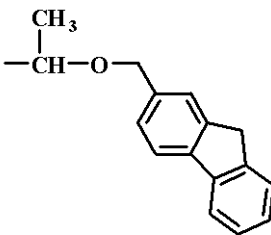
(A-2)-64



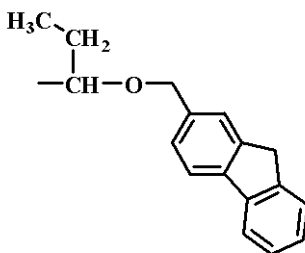
(A-2)-65



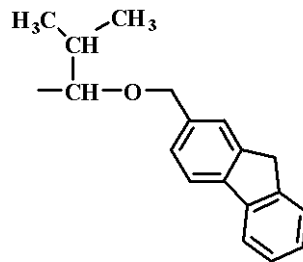
(A-2)-66



(A-2)-67



(A-2)-68



(A-2)-69

## 【 0 0 8 7 】

上記式 (A-2) で示される酸不安定基のうち、環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等を例示できる。

## 【 0 0 8 8 】

10

20

30

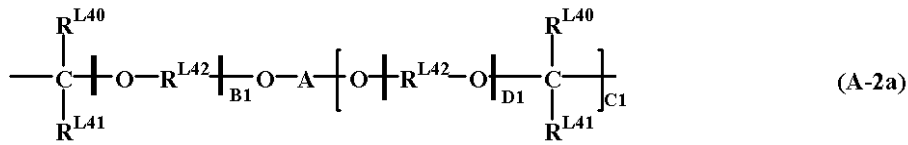
40

50

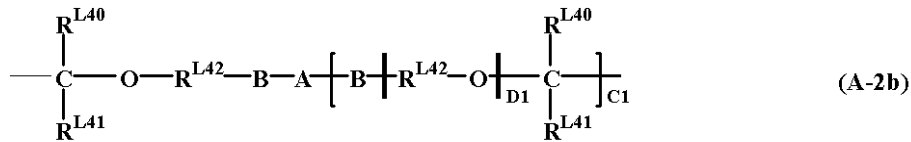
また、下記一般式 (A-2a) あるいは (A-2b) で示される架橋型アセタール基によってベース樹脂である一般式 (1)、(2) で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂が分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

【0089】

【化26】



10



【0090】

上記式中、 $\text{R}^{\text{L40}}$ 、 $\text{R}^{\text{L41}}$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基であるか、あるいは  $\text{R}^{\text{L40}}$  と  $\text{R}^{\text{L41}}$  は結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。環を形成する場合には  $\text{R}^{\text{L40}}$ 、 $\text{R}^{\text{L41}}$  は炭素数 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。 $\text{R}^{\text{L42}}$  は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキレン基である。 $\text{B}_1$ 、 $\text{D}_1$  は 0 又は 1 ~ 10、好ましくは 0 又は 1 ~ 5 の整数である。また、 $\text{C}_1$  は 1 ~ 7、好ましくは 1 ~ 3 の整数である。

20

【0091】

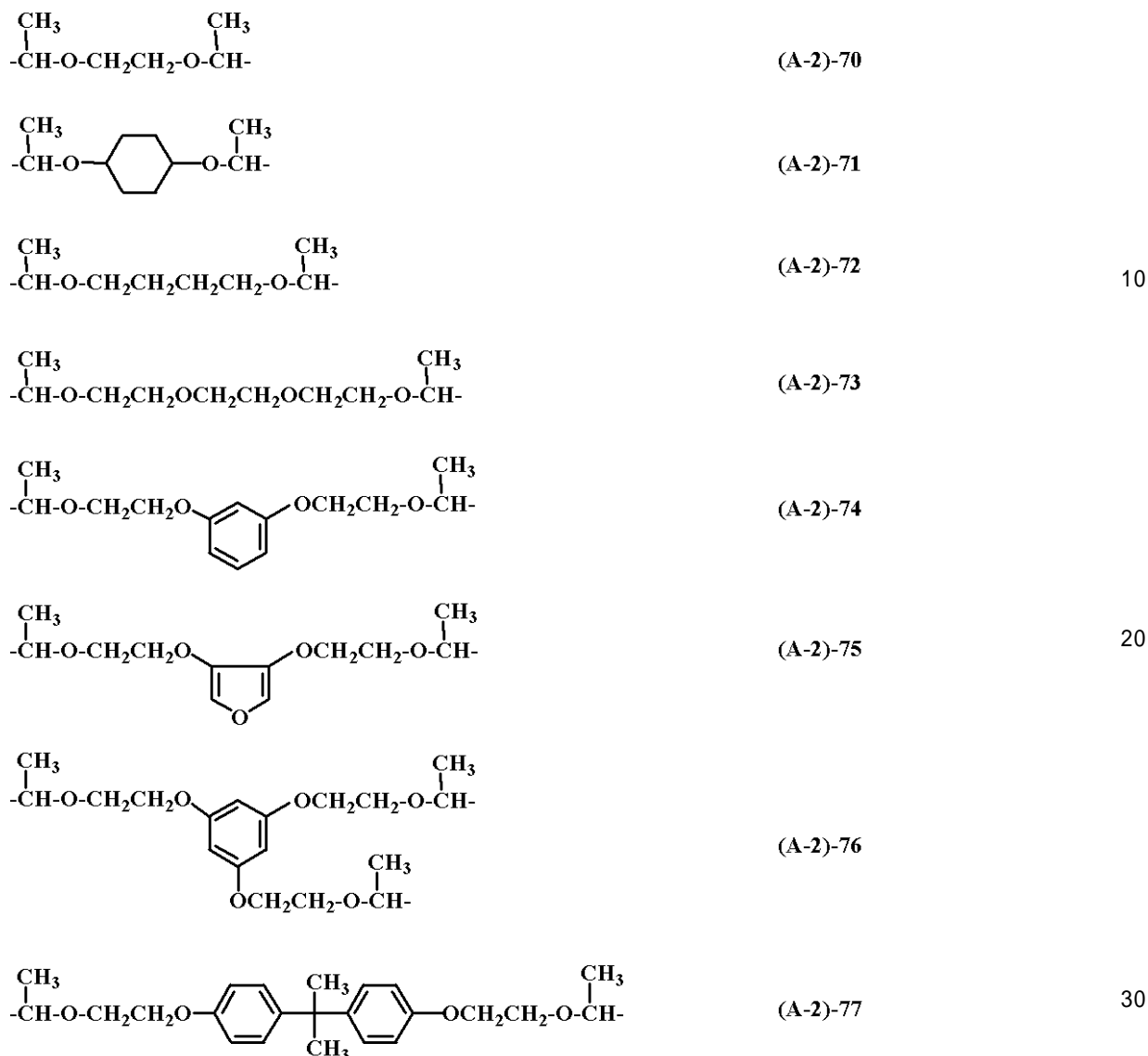
上記式中、A は ( $\text{C}_1 + 1$ ) 価の炭素数 1 ~ 50 の脂肪族若しくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はヘテロ環基であり、これらの基にはヘテロ原子が介在してもよく、これらの基の炭素原子に結合する水素原子の一部がヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、又はフッ素原子によって置換されていてもよい。また、A は好ましくは、2 ~ 4 価の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、又は炭素数 6 ~ 30 のアリーレン基であり、これらの基にはヘテロ原子が介在していてもよい。また、これらの基の炭素原子に結合する水素原子の一部がヒドロキシ基、カルボキシル基、アシル基、又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。また、B は  $\text{---CO---O---}$ 、 $\text{---NHCO---O---}$ 、又は  $\text{---NHCONH---}$  で示される基である。

30

【0092】

上記一般式 (A-2a)、(A-2b) で示される架橋型アセタール基として、具体的には下記式 (A-2) - 70 ~ (A-2) - 77 のものを例示できる。

## 【化 2 7】



## 【 0 0 9 3】

次に、上記式 (A - 3) において  $R^{L34}$ 、 $R^{L35}$ 、 $R^{L36}$  は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基等の 1 価の炭化水素基又は炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状、又は環状のアルケニル基である。また、これらの基は酸素、硫黄、窒素、フッ素等のヘテロ原子を含んでもよく、 $R^{L34}$  と  $R^{L35}$ 、 $R^{L34}$  と  $R^{L36}$ 、 $R^{L35}$  と  $R^{L36}$  とは互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に、炭素数 3 ~ 20 の脂環を形成してもよい。

## 【 0 0 9 4】

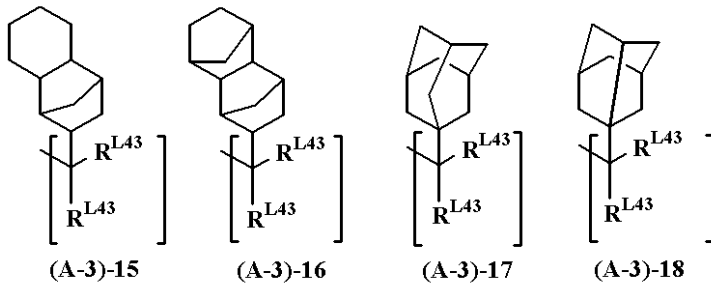
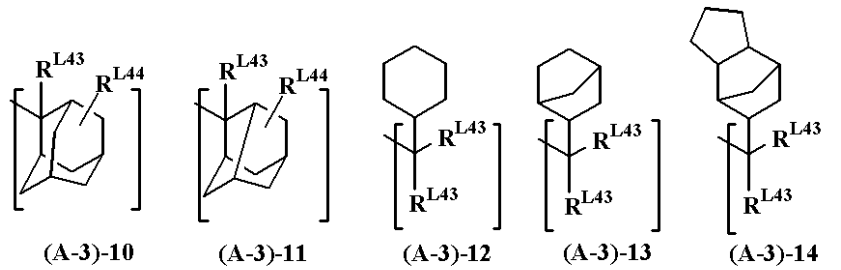
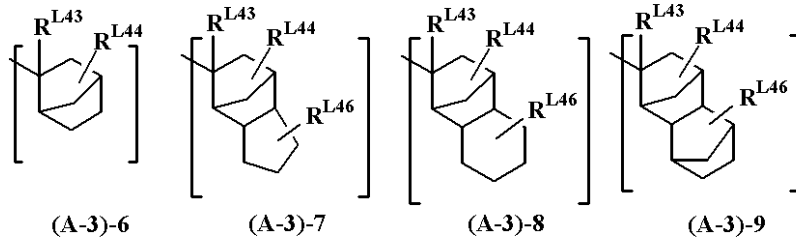
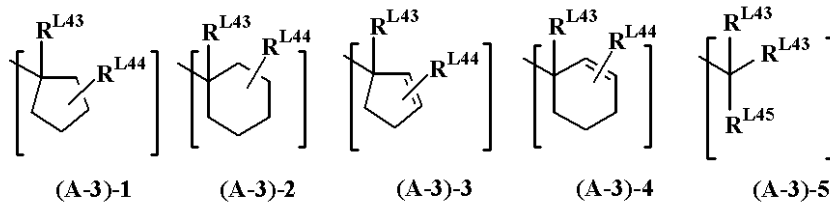
上記式 (A - 3) で示される三級アルキル基としては、tert - ブチル基、トリエチルカルビル基、1 - エチルノルボルニル基、1 - メチルシクロヘキシル基、1 - エチルシクロペンチル基、2 - (2 - メチル) アダマンチル基、2 - (2 - エチル) アダマンチル基、tert - アミル基等を例示できる。

## 【 0 0 9 5】

更に、三級アルキル基として、下記に示す式 (A - 3) - 1 ~ (A - 3) - 18 を具体的に例示できる。



## 【化 28】



## 【0096】

上記式(A-3)-1~(A-3)-18中、 $R^{L43}$ は同一又は異種の炭素数1~8の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基、又は炭素数6~20のフェニル基等のアリール基である。 $R^{L44}$ 、 $R^{L46}$ は水素原子又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基である。 $R^{L45}$ は炭素数6~20のフェニル基等のアリール基である。

## 【0097】

更に、下記式(A-3)-19、(A-3)-20に示すように、アルキレン基、アリーレン基等の2価以上の基である $R^{L47}$ を含み、ポリマーの分子内あるいは分子間が架橋されていてもよい。E1は0~8、好ましくは0~6の整数である。

## 【0098】

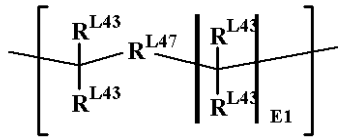
10

20

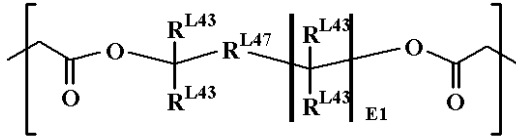
30

40

## 【化 2 9】



(A-3)-19



(A-3)-20

10

## 【0099】

また、上記一般式(1)、(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂は上述のビスナフトール誘導体以外のモノマーと共縮合されたものであってもよい。共縮合に使用できるモノマーとしては具体的には、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、2,4-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,6-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、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、3-tert-ブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、2-フェニルフェノール、3-フェニルフェノール、4-フェニルフェノール、3,5-ジフェニルフェノール、2-ナフチルフェノール、3-ナフチルフェノール、4-ナフチルフェノール、4-トリチルフェノール、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、カテコール、4-tert-ブチルカテコール、2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、2-プロピルフェノール、3-プロピルフェノール、4-プロピルフェノール、2-イソプロピルフェノール、3-イソプロピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、2-メトキシ-5-メチルフェノール、2-tert-ブチル-5-メチルフェノール、ピロガロール、チモール、イソチモール、4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,2'ジメチル-4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,2'ジアルキル-4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,2'ジフルオロ-4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,2'ジフェニル-4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,2'ジメトキシ-4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1')-スピロピインデン-6,6'-ジオール、3,3,3',3'-テトラメチル-2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1')-スピロピインデン-6,6'-ジオール、3,3,3',3',4,4'-ヘキサメチル-2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1')-スピロピインデン-6,6'-ジオール、2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1')-スピロピインデン-5,5'-ジオール、5,5'-ジメチル-3,3,3',3'-テトラメチル-2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1')-スピロピインデン-6,6'-ジオール、1,2-ジヒドロキシナフタレン、1,3-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、1,8-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,4-ジヒドロキシナフタレン、2,5-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,8-ジヒドロキシナフタレン、1-ナフトール、2-ナフトール、2-メチル-1-ナフトール、4-メトキシ-1-ナフトール、7-メトキシ-2-ナフトール、6-メトキシ-2-ナフトール、3-メトキシ-2-ナフトール、1,4-ジメトキシナフタレン、1,5-ジメトキシナフタレン、1,6-ジメトキシナフタレン、1,7-ジメトキシナフタレン、1,8-ジメトキシナフタレン、2,3-ジメトキシナフタレン

20

30

40

50

、 2, 6 - ジメトキシナフタレン、 2, 7 - ジメトキシナフタレン、 3 - ヒドロキシ - ナフタレン - 2 - カルボン酸メチル、 ナフタレン、 1 - メチルナフタレン、 2 - メチルナフタレン、 1, 2 - ジメチルナフタレン、 1, 3 - ジメチルナフタレン、 1, 4 - ジメチルナフタレン、 1, 5 - ジメチルナフタレン、 1, 6 - ジメチルナフタレン、 1, 7 - ジメチルナフタレン、 1, 8 - ジメチルナフタレン、 2, 3 - ジメチルナフタレン、 2, 6 - ジメチルナフタレン、 2, 7 - ジメチルナフタレン、 1 - エチルナフタレン、 2 - エチルナフタレン、 1 - プロピルナフタレン、 2 - プロピルナフタレン、 1 - ブチルナフタレン、 2 - ブチルナフタレン、 1 - フェニルナフタレン、 1 - シクロヘキシルナフタレン、 1 - シクロペンチルナフタレン、 インデン、 ヒドロキシアントラセン、 アセナフチレン、 アセナフテン、 ビフェニル、 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、 置換又は非置換のフェノールフタレイン、 フェノールレッド、 クレゾールフタレイン、 クレゾールレッド、 チモールフタレイン、 2 - フルオロフェノール、 3 - フルオロフェノール、 4 - フルオロフェノール、 4 - トリフルオロメチルフェノール、 2, 3 - ジフルオロフェノール、 2, 4 - ジフルオロフェノール、 2, 5 - ジフルオロフェノール、 2, 6 - ジフルオロフェノール、 3, 4 - ジフルオロフェノール、 3, 5 - ジフルオロフェノール、 2, 3, 4 - トリフルオロフェノール、 2, 3, 6 - トリフルオロフェノール、 3, 4, 5 - トリフルオロフェノール、 2 - トリフルオロメトキシフェノール、 3 - トリフルオロメトキシフェノール、 4 - トリフルオロメトキシフェノール、 2 - トリフルオロメチルチオフェノール、 3 - トリフルオロメチルチオフェノール、 4 - トリフルオロメチルチオフェノール、 2, 3 - ジトリフルオロフェノール、 2, 4 - ジトリフルオロフェノール、 2, 5 - ジトリフルオロフェノール、 2, 6 - ジトリフルオロフェノール、 3, 4 - ジトリフルオロフェノール、 3, 5 - ジトリフルオロフェノール、 ペンタフルオロフェノール、 3 - トリフルオロメチルフェノール、 2 - トリフルオロメチルフェノール、 4 (1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール) フェノール、 3 (1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール) フェノール、 3, 5 - ジ(1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール) フェノール等を例示できる。

【0100】

上記一般式(1)、(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂を合成する際には、上述の置換又は非置換のビスナフトール誘導体に、必要に応じてその他のモノマーを加え、そこにアルデヒドを加えてノボラック化して重合させる。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できる。

【0101】

上記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂の合成には、フッ素原子を1つ以上有するアルデヒドを用いる。フッ素原子を1つ以上有するアルデヒドとしては、具体的には、2 - フルオロベンズアルデヒド、3 - フルオロベンズアルデヒド、4 - フルオロベンズアルデヒド、3 - フルオロサリチルアルデヒド、4 - フルオロサリチルアルデヒド、5 - フルオロサリチルアルデヒド、6 - フルオロサリチルアルデヒド、2, 3 - ジフルオロベンズアルデヒド、3 - フルオロ - p - アニスアルデヒド、4 - フルオロ - m - アニスアルデヒド、6 - フルオロピコリンアルデヒド、3, 4 - ジフルオロベンズアルデヒド、2, 4 - ジフルオロベンズアルデヒド、3, 5 - ジフルオロベンズアルデヒド、2, 6 - ジフルオロベンズアルデヒド、2, 3, 4 - トリフルオロベンズアルデヒド、3, 4, 5 - トリフルオロベンズアルデヒド、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロベンズアルデヒド、2, 3, 4, 5 - テトラフルオロベンズアルデヒド、2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロベンズアルデヒド、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 4 - ヒドロキシベンズアルデヒド、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 4 - メトキシベンズアルデヒド、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 4 - エトキシベンズアルデヒド、2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 4 - tert - ブトキシベンズアルデヒド、2 - トリフルオロメチルベンズアルデヒド、3 - トリフルオロメチルベンズアルデヒド、4 - トリフルオロメチルベンズアルデヒド、2, 4 - ビストリフルオロメチルベンズアルデヒド、2, 5 - ビストリフル

オロメチルベンズアルデヒド、3, 5 - ビストリフルオロメチルベンズアルデヒド、2, 6 - ビストリフルオロメチルベンズアルデヒド、2 - トリフルオロメトキシベンズアルデヒド、3 - トリフルオロメトキシベンズアルデヒド、4 - トリフルオロメトキシベンズアルデヒド、2 - トリフルオロメチルチオベンズアルデヒド、3 - トリフルオロメチルチオベンズアルデヒド、4 - トリフルオロメチルチオベンズアルデヒド、4 - ジフルオロメトキシベンズアルデヒド、2 - (1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール) ベンズアルデヒド、3 - (1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール) ベンズアルデヒド、4 - (1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール) ベンズアルデヒド、2, 4 - ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール) ベンズアルデヒド、3, 5 - ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール) ベンズアルデヒド、フルオロアセトアルデヒド、ジフルオロアセトアルデヒド、トリフルオロアセトアルデヒド、2 - フルオロエチルアルデヒド、2, 2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロピルアルデヒド、3 - フルオロプロピルアルデヒド、4 - フルオロブチルアルデヒド、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルアルデヒド、4, 4, 4 - トリフルオロブチルアルデヒド、2 - (トリフルオロメチル) プロピオンアルデヒド、ヘプタフルオロブチルアルデヒド等を例示できる。

10

#### 【0102】

上記一般式(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂の合成には、フッ素原子を含有しないアルデヒドを用いる。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、メトキシベンズアルデヒド、フェニルベンズアルデヒド、トリチルベンズアルデヒド、シクロヘキシルベンズアルデヒド、シクロペンチルベンズアルデヒド、tert - ブチルベンズアルデヒド、ナフタレンアルデヒド、ヒドロキシナフタレンアルデヒド、アントラセンアルデヒド、フルオレンアルデヒド、ピレンアルデヒド、メトキシナフタレンアルデヒド、ジメトキシナフタレンアルデヒド、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、ナフタレンアセトアルデヒド、置換又は非置換のカルボキシルナフタレンアセトアルデヒド、*o* - フェニルプロピルアルデヒド、*o* - 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、フランカルボキシルアルデヒド、チオフェンアルデヒド等が例示できる。これらのうち、特にホルムアルデヒドが好適である。

20

30

#### 【0103】

上記のアルデヒドは、単独又は2種以上を組み合わせて用いることができる。また、上記フッ素原子を含有するアルデヒド、又はフッ素原子を含有しないアルデヒドの使用量は、置換又は非置換のビスナフトール誘導体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。

#### 【0104】

上記のビスナフトール誘導体と、上記のフッ素原子を含有するアルデヒド又はフッ素原子を含有しない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等を例示できる。これらの酸性触媒の使用量は、ビスナフトール誘導体1モルに対して $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルが好適である。

40

#### 【0105】

上記一般式(1)、(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂としては、重量平均分子量で分子量が400~20,000の範囲のものが好ましい。更に好ましくは500~10,000の範囲のものであり、特に好ましくは600~10,000の範

50

困のものである。分子量が小さい方が埋め込み特性に優れるが、ベーク時にアウトガスが発生しやすくなるので、埋め込み特性とアウトガス発生観点で最適化することが好ましい。

【0106】

また、本発明のレジスト下層膜材料は、前記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂の100質量部に対して、前記一般式(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と前記一般式(3)で示されるビスナフトール誘導体を合計5~10000質量部の割合で混合することが好ましい。このような割合にすることで、前記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂の樹脂層によるアウトガスの低減と、前記一般式(3)で示されるビスナフトール誘導体による埋め込み特性の向上を、特にバランスよく達成することができる。

10

【0107】

本発明のレジスト下層膜材料は、上記一般式(1)に示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と、好ましくは上記一般式(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂及び下記一般式(3)で示されるビスナフトール誘導体のいずれか又は両方を含有するものであるが、これらのノボラック樹脂以外の樹脂をブレンドすることもできる。ブレンド可能な樹脂としては、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-tert-ブチルフェノール、3-tert-ブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、2-フェニルフェノール、3-フェニルフェノール、4-フェニルフェノール、3,5-ジフェニルフェノール、2-ナフチルフェノール、3-ナフチルフェノール、4-ナフチルフェノール、4-トリチルフェノール、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、カテコール、4-tert-ブチルカテコール、2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、2-プロピルフェノール、3-プロピルフェノール、4-プロピルフェノール、2-イソプロピルフェノール、3-イソプロピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、2-メトキシ-5-メチルフェノール、2-tert-ブチル-5-メチルフェノール、ピロガロール、チモール、イソチモール、1-ナフトール、2-ナフトール、2-メチル-1-ナフトール、4-メトキシ-1-ナフトール、7-メトキシ-2-ナフトール、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、フェノールフタレイン、フェノールレッド、クレゾールフタレイン、クレゾールレッド、チモールフタレイン、3-ヒドロキシ-ナフタレン-2-カルボン酸メチル、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ピフェニル、ビスフェノール、トリスフェノールとアルデヒドとの反応によるノボラック樹脂等を例示できる。更には、フェノール化合物を、アルデヒドを用いずにジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4-ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、5-ビニルノルボルナ-2-エン、-ピネン、-ピネン、又はリモネンと共重合させた樹脂等を例示できる。

20

30

40

【0108】

更に、モノマー成分として、上記一般式(3)で示されるビスナフトール誘導体以外にも、ヒドロキシスチレン、アルコキシスチレン、ヒドロキシビニルナフタレン、アルコキシビニルナフタレン、(メタ)アクリレート類、ビニルエーテル類、無水マレイン酸、無水イタコン酸等から選ばれる化合物を添加することができる。また、置換又は非置換のナフトール類の化合物を添加することもできる。

【0109】

また、本発明のレジスト下層膜材料には、高炭素樹脂を併用してもよく、このような樹脂としては、特開2004-205658号公報、同2004-205676号公報、同2004-205685号公報、同2004-271838号公報、同2004-354

50

554号公報、同2005-10431号公報、同2005-49810号公報、同2005-114921号公報、同2005-128509号公報、同2005-250434号公報、同2006-053543号公報、同2006-227391号公報、同2006-259249号公報、同2006-259482号公報、同2006-285095号公報、同2006-293207号公報、同2006-293298号公報、同2007-140461号公報、同2007-171895号公報、同2007-199653号公報、同2007-316282号公報、同2008-26600号公報、同2008-65303号公報、同2008-96684号公報、同2008-257188号公報、同2010-160189号公報、同2010-134437号公報、同2010-170013号公報、同2010-271654号公報、同2008-116677号公報、同2008-145539号公報に記載のレジスト下層膜材料に使用されている樹脂を例示できる。

10

## 【0110】

(有機溶剤)

本発明のレジスト下層膜材料には、更に有機溶剤を使用してもよい。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、上記のノボラック樹脂等のベース樹脂、モノマー成分、更には後述の酸発生剤、架橋剤等の添加剤が溶解するものであれば特に制限はない。具体的には、特開2007-199653号公報中の(0091)~(0092)段落に記載されている溶剤を添加することができる。

## 【0111】

(架橋剤)

レジスト下層膜としては、レジスト下層膜上に珪素含有中間層膜材料あるいはレジスト上層膜材料をディスペンスしたときに、珪素含有中間層膜材料あるいはレジスト上層膜材料に溶解しないことと、珪素含有中間層膜あるいはレジスト上層膜とミキシングしない特性が必要である。そのため、本発明のレジスト下層膜材料には、塗布後のベークで架橋させるための架橋剤を添加することが好ましい。

20

## 【0112】

本発明で使用可能な架橋剤としては、メチロール基、アルコキシメチル基、及び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、ウレア化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、若しくはアジド化合物、又はアルケニルエーテル基等の2重結合を含む化合物等を例示できる。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。

30

## 【0113】

前記架橋剤の具体例のうち、更にエポキシ化合物としては、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等を例示できる。メラミン化合物としては、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、又はその混合物、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、又はその混合物等を例示できる。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、又はその混合物、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、又はその混合物等を例示できる。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個がアシロキシメチル化した化合物

40

50

、又はその混合物等を例示できる。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等を例示できる。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例示でき、アジド化合物としては、1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ビスアジド、4, 4' - メチリデンビスアジド、4, 4' - オキシビスアジド等を例示できる。

【0114】

また、アセタール基によって架橋を形成する架橋剤としては、分子内に複数のエノールエーテル基を有する化合物を例示できる。分子内に少なくとも2つ以上のエノールエーテル基を有する架橋剤としては、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1, 2 - プロパンジオールジビニルエーテル、1, 4 - ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、1, 4 - シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、エチレングリコールジプロペニルエーテル、トリエチレングリコールジプロペニルエーテル、1, 2 - プロパンジオールジプロペニルエーテル、1, 4 - ブタンジオールジプロペニルエーテル、テトラメチレングリコールジプロペニルエーテル、ネオペンチルグリコールジプロペニルエーテル、トリメチロールプロパントリプロペニルエーテル、ヘキサンジオールジプロペニルエーテル、1, 4 - シクロヘキサンジオールジプロペニルエーテル、ペンタエリスリトールトリプロペニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラプロペニルエーテル、ソルビトールテトラプロペニルエーテル、ソルビトールペンタプロペニルエーテル等が例示される。

10

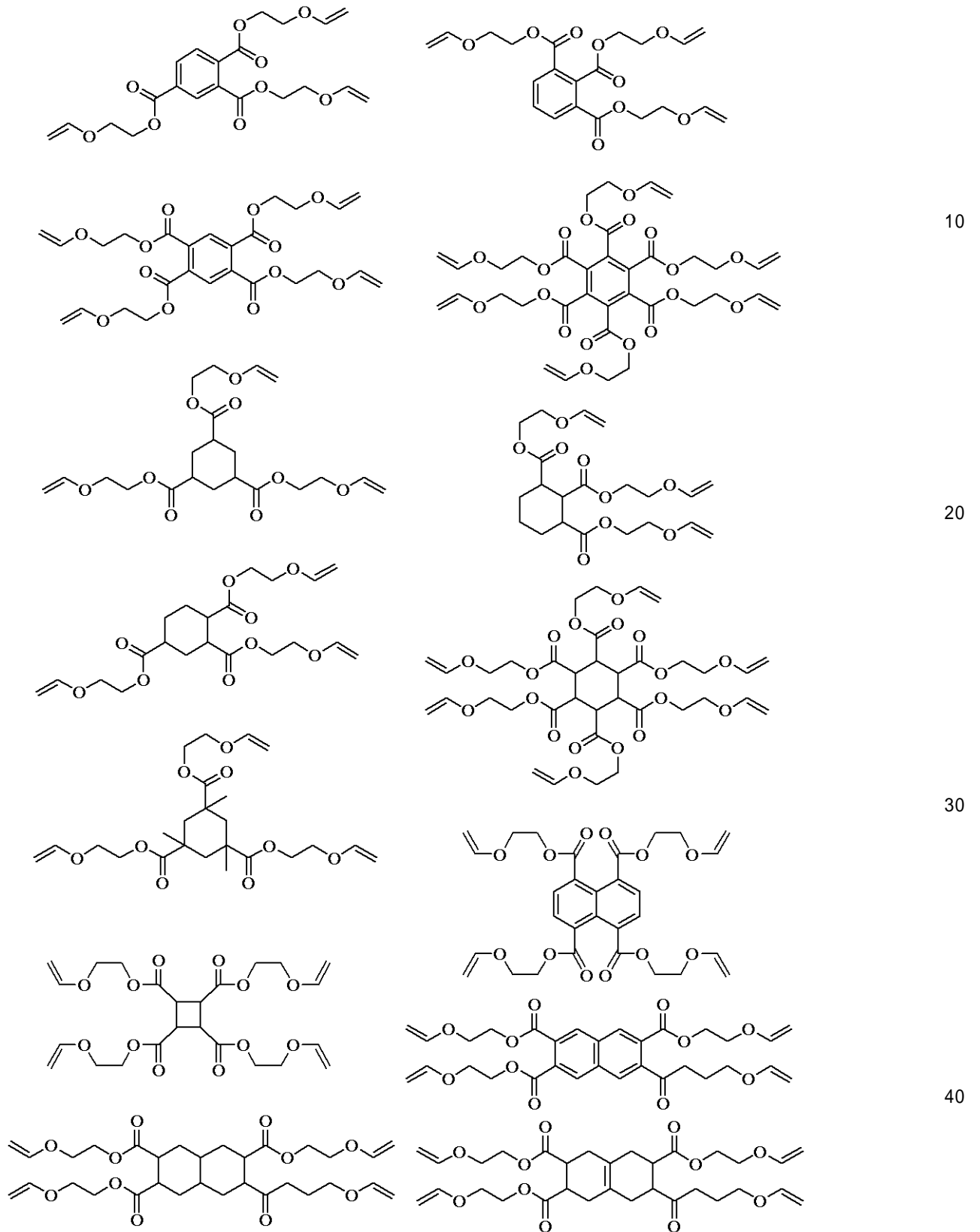
20

【0115】

更には分子内に複数のエノールエーテル基を有する化合物の架橋剤として下記に示される化合物も例示できる。

【0116】

【化30】



【0117】

エノールエーテル基は、熱によってヒドロキシ基とアセタール結合するため、分子内に複数のエノールエーテル基を有する化合物を添加することによって、アセタール基による熱架橋が行われる。

【0118】



なお、分子内に少なくとも2つ以上のオキシランを含有する酸脱離性の3級エステル基を有する架橋剤を添加することもできる。このような架橋剤としては具体的には、特開2006-96848号公報に記載のものを例示できる。このような架橋剤を用いると、特開2001-226430号公報に示されるようにオキシランが熱によって架橋し、3級エステル部分が酸によって分解する。

【0119】

また、本発明のレジスト下層膜材料は、上記のような架橋剤を添加しなくてもスピコート後300以上の加熱によって架橋させることができる。この場合は酸化カップリング反応によってポリマー同士が結合する。

【0120】

(酸発生剤)

また、本発明のレジスト下層膜材料には、熱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、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。酸発生剤としては、具体的には、特開2007-199653号公報の(0061)~(0085)段落に記載されている材料を挙げることができる。

【0121】

以上説明したような本発明のレジスト下層膜材料を用いれば、上記一般式(1)で示される、フッ素原子を含有するアルデヒドの骨格を有するビスナフトールノボラック樹脂の樹脂層がレジスト下層膜表面に形成され、このフッ素原子を含む層の存在によって、レジスト下層膜材料を高温でバークした場合でも、アウトガスの発生を抑えることができる。また、レジスト下層膜材料に上記一般式(3)で示されるモノマー成分を加えることによって、アウトガスの発生を抑えながら段差基板での埋め込み特性を向上させることができる。

【0122】

<パターン形成方法>

本発明では、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、被加工基板上に上述の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形成し、該レジスト下層膜上に珪素含有中間層膜材料を用いて珪素含有中間層膜を形成し、該珪素含有中間層膜上にレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成し、該レジスト上層膜のパターン回路領域を露光した後、現像して前記レジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記珪素含有中間層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された珪素含有中間層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、更に、該パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして前記被加工基板にエッチングでパターンを形成するパターン形成方法を提供する。

【0123】

以下、本発明のパターン形成方法の一例について、図面を参照しながら説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0124】

図1は、珪素含有中間層膜材料を用いた、本発明の3層プロセスのパターン形成方法の一例を示すフロー図である。図1のフロー図に示されるパターン形成方法では、まず、I-i) 基板1上の被加工層2の上に本発明のレジスト下層膜材料をコーティングしてレジスト下層膜3を形成し、レジスト下層膜3上に珪素含有中間層膜材料をコーティングして珪素含有中間層膜4を形成し、珪素含有中間層膜4上にレジスト上層膜材料をコーティングして、レジスト上層膜5を形成する。次に、I-ii) レジスト上層膜5のパターン回路領域6を露光し、I-iii) 現像して前記レジスト上層膜5にレジストパターンを形成し(ポジ型レジストの場合)、I-iv) レジストパターンが形成されたレジスト上層膜5をマスクにして珪素含有中間層膜4にエッチングでパターンを転写し、I-v) パターンが転写された珪素含有中間層膜4をマスクにしてレジスト下層膜3にエッチングでパ

10

20

30

40

50

ターンを転写し、I - v i ) 更に、パターンが転写されたレジスト下層膜 3 をマスクにして被加工層 2 にエッチングでパターンを形成する。

【 0 1 2 5 】

[ 被加工基板 ]

被加工基板としては、特に限定されないが、例えば基板上に被加工層が形成されたものを用いることができる。基板としては、特に限定されるものではなく、Si、 $\text{-Si}$ 、 $\text{p-Si}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{Al}$  等で被加工層と異なる材質のものを好適に用いることができる。また、被加工層としては、 $\text{Si}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{p-Si}$ 、 $\text{-Si}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{W-Si}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Al-Si}$  等及び種々の Low - k 膜 ( 低誘電膜 ) 、及びそのエッチングストップ膜、あるいは Fin - FET の段差基板などを好適に用いることができ、被加工層の厚さとしては、 $10 \sim 10,000 \text{ nm}$  が好ましく、 $20 \sim 5,000 \text{ nm}$  が特に好ましい。

10

【 0 1 2 6 】

被加工基板とレジスト下層膜との間に、被加工基板を加工するためのハードマスクを形成しても良く、ハードマスクとしては被加工基板が  $\text{SiO}_2$  系の絶縁膜基板の場合は  $\text{SiN}$ 、 $\text{SiON}$ 、 $\text{p-Si}$ 、 $\text{-Si}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{W-Si}$ 、アモルファスカ - ボン等が用いられる。被加工基板が  $\text{p-Si}$ 、 $\text{W-Si}$ 、 $\text{Al-Si}$  等のゲート電極の場合は  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{SiON}$  等が用いられる。

【 0 1 2 7 】

本発明のレジスト下層膜材料を用いて形成したレジスト下層膜の上には、珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等の金属から選ばれる元素を含有する中間層膜が好適である。その中間層膜の上にレジスト上層膜を設けるトライレイヤープロセスが好ましく用いられる。トライレイヤー用の中間層膜に含有される元素としては、珪素が最も好ましい。

20

【 0 1 2 8 】

[ 珪素含有中間層膜 ]

珪素含有中間層膜の材料としては、特に限定されないが、特開 2007 - 302873 号公報に記載の露光波長に吸収を有するシルセスキオキサン系の材料を用いることができる。また、珪素含有中間層膜は、スピコートによって形成される。珪素含有中間層膜材料をスピコートした後に  $150 \sim 300$  の温度でベークして、珪素酸化膜からなる珪素含有中間層膜を形成することができる。

30

【 0 1 2 9 】

トライレイヤープロセスに適用した場合の珪素含有中間層膜の反射防止効果に最適な光学定数 (  $n$ 、 $k$  値 ) は、 $n$  値が  $1.5 \sim 1.9$ 、 $k$  値が  $0.15 \sim 0.3$ 、膜厚が  $20 \sim 130 \text{ nm}$  の範囲である。また、レジスト下層膜としては、 $n$  値が  $1.3 \sim 1.8$ 、 $k$  値が  $0.2 \sim 0.8$ 、膜厚が  $50 \text{ nm}$  以上のものが最適である。

【 0 1 3 0 】

[ レジスト上層膜 ]

レジスト上層膜材料としては、特に限定されないが、例えば特開平 9 - 73173 号公報、特開 2000 - 336121 号公報に示されるような公知の炭化水素系からなるベースポリマーを使用することができる。なお、レジスト上層膜の厚さは特に制限されないが、 $20 \sim 500 \text{ nm}$  のものが好ましく、特に  $30 \sim 400 \text{ nm}$  のものが好ましい。

40

【 0 1 3 1 】

上記レジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成する場合、前記レジスト下層膜を形成する場合と同様に、スピコート法等が好適である。レジスト上層膜をスピコート法等で形成した後に行うプリベークは、 $80 \sim 180$  で、 $10 \sim 300$  秒の範囲が好ましい。

【 0 1 3 2 】

また、珪素含有中間層膜に代わって、無機ハードマスク中間層膜を形成する際には、図 2 の I I - i ) に示すように、レジスト下層膜 3 とレジスト上層膜 5 の間に、珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素酸化窒化膜、珪素炭化膜、ポリシリコン膜、窒化チタン膜、酸化チタ

50

ン膜、炭化チタン膜、酸化ジルコニウム膜、又は酸化ハフニウム膜から選ばれる無機ハードマスク中間層膜7を形成してもよい。

【0133】

[無機ハードマスク中間層膜]

無機ハードマスク中間層膜の材料としては、特に限定されない。珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等の金属から選ばれる元素を含有する無機ハードマスク中間層膜、特にチタン含有中間膜については特開2014-178602号公報に記載の材料を用いることができる。レジスト下層膜上に無機ハードマスク中間層膜を形成し、その上にレジスト上層膜を設けてトライレイヤープロセスとすることができる。無機ハードマスク中間層膜材料としては、特にp-Si、SiN、SiON、SiC、TiN、TiO<sub>2</sub>、TiC、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>が好適である。

10

【0134】

無機ハードマスク中間層膜の形成は、CVD法、ALD法、又はスパッタリング法等によって行うことができ、膜形成時に300~800の加熱を行う。このため、CVD法やスパッタリング時のレジスト下層膜からのアウトガスの発生を防止するために、予めレジスト下層膜に対し、300~800の加熱を行っておくとよい。この時にアウトガスが多量に発生するとホットプレートの天板に汚れが付着し、天板に付着したものがウェハー表面に降り落ちると欠陥の原因となるが、本発明のレジスト下層膜材料は上述のように、高温バーク時のアウトガスの発生を抑えることができるためこのような無機ハードマスク中間層膜を形成する場合にも適用可能である。

20

【0135】

また、無機ハードマスク中間層膜の上に有機反射防止膜を形成して、4層レジスト膜とする場合には、図3のIII-i)に示すように、無機ハードマスク中間層膜7上に有機反射防止膜材料をコーティングして有機反射防止膜8を形成してもよい。この場合は4層プロセスとなる。

【0136】

[有機反射防止膜]

有機反射防止膜材料としては、特に限定されず、公知のものを使用できる。

【0137】

更に、炭化水素膜と、その上に珪素含有中間層膜を形成して5層レジスト膜とする場合、図4のIV-i)に示すように、無機ハードマスク中間層膜7上に炭化水素膜材料を用いて炭化水素膜9をスピコートで形成し、その上に珪素含有中間層膜材料を用いて珪素含有中間層膜4を形成してもよい。この場合は5層プロセスとなる。

30

【0138】

[炭化水素膜]

炭化水素膜材料としては、特に限定されず、公知のものを使用できる。

【0139】

[パターンの形成]

(3層プロセス)

まず、本発明のレジスト下層膜材料を用いたレジスト下層膜の形成方法について説明する。通常のフォトリソ膜の形成法と同様に、スピコート法等で基板上に形成することが可能である。スピコート法等でレジスト下層膜材料を上記の被加工基板上に塗布し、レジスト下層膜を形成した後、有機溶剤を蒸発させて、レジスト上層膜とのミキシングを防止するため、あるいは架橋反応を促進させるためにバークをすることが好ましい。バーク温度は80~800の範囲内で、10~300秒の範囲内が好ましい。なお、このレジスト下層膜の厚さは適宜選定されるが、5~100,000nmとすることが好ましく、特に10~50,000nmとすることが好ましい。このような厚さにすれば、高い反射防止効果を得ることができる。

40

【0140】

3層プロセスの場合、図1中のI-i)に示したように、基板1の上に積層された被加

50

工層 2 上にレジスト下層膜 3 を形成した後、珪素含有中間層膜 4 を形成し、その上にレジスト上層膜 5 を形成する。

【 0 1 4 1 】

また、レジスト上層膜の上にレジスト保護膜を形成することもできる。レジスト保護膜は、液浸露光を行う際、レジスト上層膜からの酸発生剤等の添加剤の溶出を防ぐ目的及び滑水性を向上させる目的で設ける場合がある。また、レジスト保護膜を、反射防止機能を有するものとすることもできる。レジスト保護膜としては、水溶性のものと非水溶性のものがある。非水溶性のレジスト保護膜としては、アルカリ現像液に溶解するものとアルカリ現像液に溶解せず、有機溶剤で剥離する材料があるが、前者の方がレジストの現像と同時に剥離可能である分だけプロセス的なメリットがあり、好ましい。有機溶剤現像によるネガパターン形成に適用する場合は、後者の溶剤剥離型は現像と同時に剥離可能である。アルカリ現像液に可溶な場合は、トリフルオロメチルヒドロキシ基を有する高分子化合物を炭素数 4 以上の高級アルコールや炭素数 8 ~ 12 のエーテル化合物に溶解したものが用いられる。

10

【 0 1 4 2 】

レジスト保護膜の形成方法としては、プリベーク後のレジスト上層膜上に保護膜材料をスピコートし、プリベークによって形成する。レジスト保護膜の膜厚としては 10 ~ 200 nm の範囲が好ましい。ドライ又は液浸露光後、ポストエクスポジューベーク ( P E B ) を行い、アルカリ現像液で 10 ~ 300 秒間現像を行う。アルカリ現像液は 2 . 3 8 質量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液が一般的に広く用いられている。現像液に可溶のレジスト保護膜を用いた場合、レジスト保護膜の剥離とレジスト上層膜の現像を同時に行うことができる。

20

【 0 1 4 3 】

レジスト上層膜のレジストパターンの形成は、常法に従って行うことができる。レジスト上層膜のパターン回路領域の露光を行い、 P E B 、現像を行うことで、レジストパターンを得ることができる。珪素含有酸不安定基がペンダントされたポリマーに酸発生剤が添加された珪素含有中間層膜を適用した場合は、露光と現像によってレジストパターンの形成と同時に珪素含有中間層膜のパターンを得ることができる。

【 0 1 4 4 】

このとき、 P E B 前に、レジスト上層膜上に水が残っていると、 P E B 中に水がレジスト上層膜中の酸を吸い出してしまい、パターン形成ができなくなる恐れがある。そのため、 P E B 前にレジスト保護膜上の水を完全に除去するため、 P E B 前のスピンドライ、乾燥空気や窒素による膜表面のパージ、あるいは露光後のステージ上の水回収に使用されるノズル形状や水回収プロセスの最適化などによって膜上の水を乾燥あるいは回収することが好ましい。

30

【 0 1 4 5 】

まず、レジスト上層膜 5 のパターン回路領域 6 を露光し ( 図 1 、 I - i i ) ) 、 P E B 及び現像を行って、レジスト上層膜 5 にレジストパターンを形成する ( 図 1 、 I - i i i ) ) 。この得られたレジストパターンをマスクとして、 C F 系ガスを用いて珪素含有中間層膜 4 をエッチングして、珪素含有中間層膜 4 にパターンを転写する ( 図 1 、 I - i v ) )

40

【 0 1 4 6 】

ここで、現像は、アルカリ水溶液を用いたパドル法、ディップ法等が用いられ、特にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 2 . 3 8 質量%水溶液を用いたパドル法が好ましい。まず、室温で 10 秒 ~ 300 秒の範囲で現像液で処理し、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する。アルカリ現像によってポジ型レジストの露光部分が溶解し、ネガレジストの場合は露光部分が不溶化する。

【 0 1 4 7 】

有機溶剤現像によってネガパターンを形成することもできる。この時に用いられる現像液は、 2 - オクタノン、 2 - ノナノン、 2 - ヘプタノン、 3 - ヘプタノン、 4 - ヘプタノ

50

ン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸ブテニル、酢酸イソアミル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、蟻酸イソブチル、蟻酸アミル、蟻酸イソアミル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸アミル、乳酸イソアミル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、蟻酸ベンジル、蟻酸フェニルエチル、3-フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸2-フェニルエチル等から選ばれる1種以上の溶剤である。

10

## 【0148】

次に、レジストパターンと珪素含有中間層膜のパターンをマスクとしてレジスト下層膜3に、酸素プラズマ等のドライエッチング等でパターンを転写する(図1、I-v)。  
本発明のレジスト下層膜材料を用いて形成されたレジスト下層膜のドライエッチングは、酸素ガス又は水素ガスを含有するエッチングガスを用いて行うことが好ましい。また、酸素ガス又は水素ガスに加えて、He、Ar等の不活性ガスや、CO、CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>ガス等を加えることも可能である。

## 【0149】

また、上記レジスト上層膜材料として、珪素原子を含有するポリマーを含まないものを用い、レジスト下層膜のエッチングを行う際に、酸素ガス又は水素ガスを含有するエッチングガスを用いることが好ましい。このようなエッチングガスを用いることで、レジスト上層膜の除去と、レジスト下層膜のエッチングを同時に行うことができる。

20

## 【0150】

更に、珪素含有中間層膜のパターンを除去した後、レジスト下層膜のパターンをマスクにして、被加工層2をエッチングして、パターンを形成する(図1、I-vi)。このとき、被加工層2がSiO<sub>2</sub>、SiN等であればフロン系ガスを含有するエッチングガスが、ポリシリコン(p-Si)やAl、W等であれば塩素系又は臭素系ガスを含有するエッチングガスが好適である。イオンを打ち込む場合は被加工基板の加工は必ずしも必要ではなく、レジスト下層膜のパターンをマスクにしてイオンの打ち込みを行う。

30

## 【0151】

本発明の、無機ハードマスク中間層膜を形成するトライレイヤーのパターン形成方法の一例を図2に示した。図2のフロー図に示されるパターン形成方法では、II-i)基板1上の被加工層2に本発明のレジスト下層膜材料をコーティングしてレジスト下層膜3を形成し、レジスト下層膜3上に無機ハードマスク中間層膜材料をコーティングして無機ハードマスク中間層膜7を形成し、無機ハードマスク中間層膜7上にレジスト上層膜材料をコーティングして、レジスト上層膜5を形成し、II-ii)パターン回路領域6を露光し、II-iii)現像して前記レジスト上層膜5にレジストパターンを形成し(ポジ型レジストの場合)、II-iv)レジストパターンが形成されたレジスト上層膜5をマスクにして無機ハードマスク中間層膜7にエッチングでパターンを転写し、II-v)パター

40

## 【0152】

## (4層プロセス)

次に、本発明の、4層プロセスのパターン形成方法について説明する。図3のフロー図に示されるパターン形成方法では、III-i)基板1上の被加工層2に本発明のレジスト下層膜材料をコーティングしてレジスト下層膜3を形成し、レジスト下層膜3上に無機ハードマスク中間層膜材料をコーティングして無機ハードマスク中間層膜7を形成し、無

50

機ハードマスク中間層膜7上に有機反射防止膜材料をコーティングして有機反射防止膜8を形成し、有機反射防止膜8上にレジスト上層膜材料をコーティングして、レジスト上層膜5を形成して4層レジスト膜とし、III-i i)パターン回路領域6を露光し、III-i i i)現像して前記レジスト上層膜5にレジストパターンを形成し(ポジ型レジストの場合)、III-i v)レジストパターンが形成されたレジスト上層膜5をマスクにして有機反射防止膜8にエッチングでパターンを転写し、III-v)パターンが転写された有機反射防止膜8をマスクにして無機ハードマスク中間層膜7にエッチングでパターンを転写し、III-v i)パターンが転写された無機ハードマスク中間層膜7をマスクにしてレジスト下層膜3にエッチングでパターンを転写し、III-v i i)更に、パターンが転写されたレジスト下層膜3をマスクにして被加工層2にエッチングでパターンを形成する。

10

## 【0153】

このとき、有機反射防止膜のエッチングは常法に従って行えばよい。更に、有機反射防止膜のエッチングは、無機ハードマスク中間層膜7のエッチングと連続して行ってもよいし、また、有機反射防止膜8のみをエッチングしてから、エッチング装置を変えるなどして無機ハードマスク中間層膜7のエッチングを行ってもよい(図3、III-i v)、III-v)。

## 【0154】

## (5層プロセス)

次に、本発明の、5層プロセスのパターン形成方法について説明する。図4のフロー図に示されるパターン形成方法では、IV-i)基板1上の被加工層2に本発明のレジスト下層膜材料をコーティングしてレジスト下層膜3を形成し、レジスト下層膜3上に無機ハードマスク中間層膜材料をコーティングして無機ハードマスク中間層膜7を形成し、無機ハードマスク中間層膜7上に炭化水素膜材料を用いて炭化水素膜9をスピンコートで形成し、炭化水素膜9上に珪素含有中間層膜材料を用いて珪素含有中間層膜4を形成し、珪素含有中間層膜4上にレジスト上層膜材料をコーティングして、レジスト上層膜5を形成して5層レジスト膜とし、IV-i i)パターン回路領域6を露光し、IV-i i i)現像して前記レジスト上層膜5にレジストパターンを形成し(ポジ型レジストの場合)、IV-i v)レジストパターンが形成されたレジスト上層膜5をマスクにして珪素含有中間層膜4にエッチングでパターンを転写し、IV-v)パターンが転写された珪素含有中間層膜4をマスクにして炭化水素膜9にエッチングでパターンを転写し、IV-v i)パターンが転写された炭化水素膜9をマスクにして無機ハードマスク中間層膜7にエッチングでパターンを転写し、IV-v i i)更に、パターンが転写された無機ハードマスク中間層膜7をマスクにしてレジスト下層膜3にエッチングでパターンを転写し、IV-v i i i)更に、パターンが転写されたレジスト下層膜3をマスクにして被加工層2にエッチングでパターンを形成する。このとき、炭化水素膜のエッチングは常法に従って行えばよい。

20

30

## 【0155】

以上のように、本発明のレジスト下層膜材料を用いた本発明のパターン形成方法であれば、基板を十分に埋め込むことができ、かつアウトガスの発生を抑えることができるため、半導体装置等の製造工程における微細加工時の欠陥を大幅に低減することが可能となる。従って、本発明のレジスト下層膜材料及びパターン形成方法は、特に、共ピッチの細いトレンチパターンの埋め込みと、欠陥の発生源となるレジスト下層膜のベーク時のアウトガスの発生を抑えることが求められるFin-FET等の3次元デバイスの製造などに好適である。

40

## 【実施例】

## 【0156】

以下、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。

## 【0157】

<上記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂の合成>

50

(合成例 1 - 1)

6, 6' - (9H - フルオレン - 9, 9 - ジイル) ジ (2 - ナフトール) 45 g、ペンタフルオロベンズアルデヒド 25 g、シュウ酸 5 g、ジオキサン 100 g を加え、100 で 24 時間攪拌した。反応後、メチルイソブチルケトン 500 ml に溶解させ、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去した。更に、150 , 2 mmHg まで減圧し、水分と溶剤を減圧除去し、以下に示すノボラック樹脂 1 - 1 を得た。

【0158】

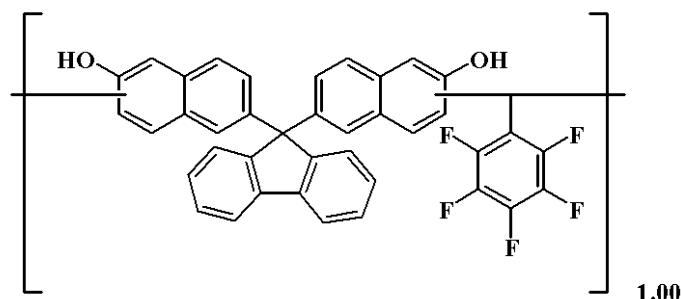
ノボラック樹脂 1 - 1

分子量 (Mw) = 3, 900

分散度 (Mw / Mn) = 4.90

10

【化 3 1】



ノボラック樹脂 1-1

20

【0159】

(合成例 1 - 2)

合成例 1 - 1 と同様にして、6, 6' - (9H - フルオレン - 9, 9 - ジイル) ジ (2 - ナフトール) 45 g、4 - (トリフルオロメチル) ベンズアルデヒド 22 g、シュウ酸 5 g、ジオキサン 100 g を加え、以下に示すノボラック樹脂 1 - 2 を得た。

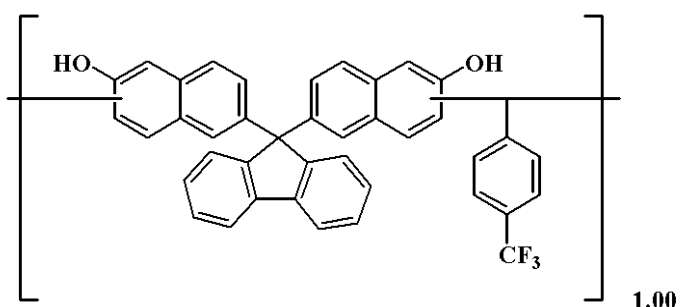
【0160】

ノボラック樹脂 1 - 2

分子量 (Mw) = 3, 300

分散度 (Mw / Mn) = 4.99

【化 3 2】



ノボラック樹脂 1-2

30

【0161】

(合成例 1 - 3)

合成例 1 - 1 と同様にして、6, 6' - (9H - フルオレン - 9, 9 - ジイル) ジ (2 - ナフトール) 32 g、4 - (1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール) フェノール 7.8 g、4 - フルオロベンズアルデヒド 15 g、シュウ酸 5 g、ジオキサン 100 g を加え、以下に示すノボラック樹脂 1 - 3 を得た。

【0162】

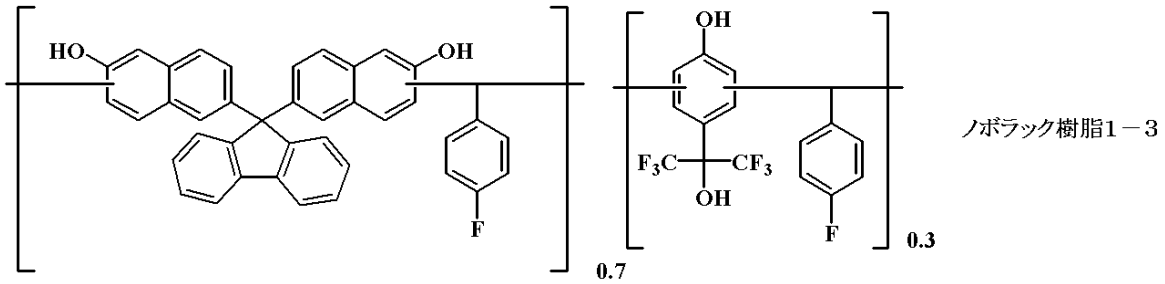
ノボラック樹脂 1 - 3

分子量 (Mw) = 5, 400

分散度 (Mw / Mn) = 5.34

40

## 【化33】



## 【0163】

10

(合成例1-4)

合成例1-1と同様にして、1,1'-メチレンジ-2-ナフトール30g、4-トリフルオロメトキシベンズアルデヒド21g、シュウ酸5g、ジオキサン100gを加え、以下に示すノボラック樹脂1-4を得た。

## 【0164】

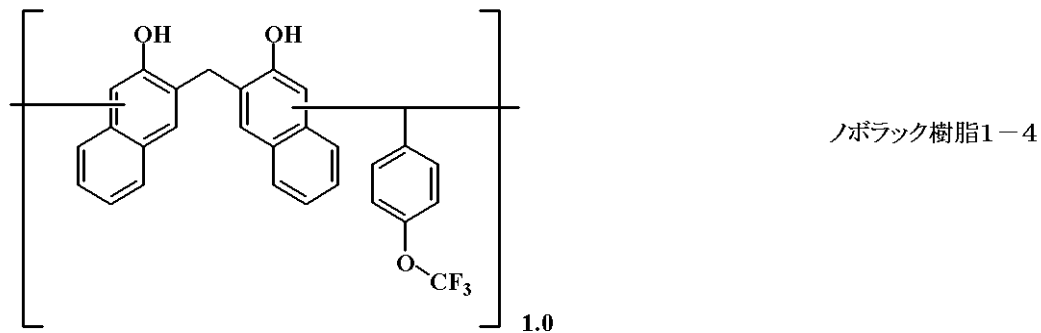
ノボラック樹脂1-4

分子量(Mw) = 2,700

分散度(Mw/Mn) = 3.22

## 【化34】

20



30

## 【0165】

(合成例1-5)

合成例1-1と同様にして、ナフトールフタレイン42g、4-(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール)ベンズアルデヒド17.8g、シュウ酸5g、ジオキサン100gを加え、以下に示すノボラック樹脂1-5を得た。

## 【0166】

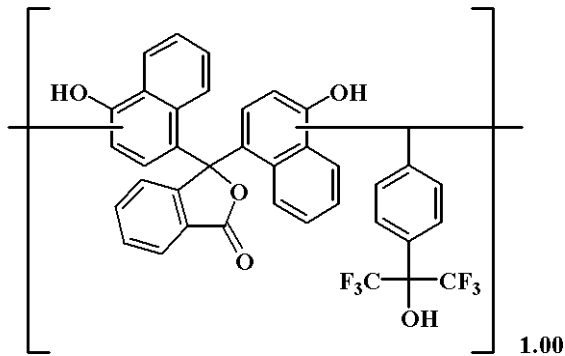
ノボラック樹脂1-5

分子量(Mw) = 2,600

分散度(Mw/Mn) = 3.34



## 【化35】



ノボラック樹脂1-5

10

## 【0167】

(合成例1-6)

合成例1-1と同様にして、ナフトフルオレセイン43g、4-(トリフルオロメチルチオ)ベンズアルデヒド25g、シュウ酸5g、ジオキサン100gを加え、以下に示すノボラック樹脂1-6を得た。

## 【0168】

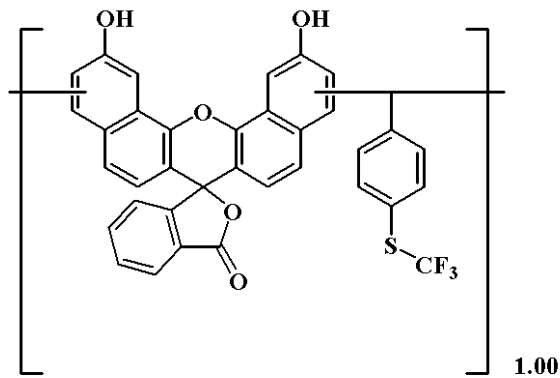
ノボラック樹脂1-6

分子量(Mw) = 2,600

分散度(Mw/Mn) = 3.34

20

## 【化36】



ノボラック樹脂1-6

30

## 【0169】

(合成例1-7)

合成例1-1と同様にして、6,6'-(9H-フルオレン-9,9-ジイル)ジ(2-ナフトール)45g、4-(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール)ベンズアルデヒド17.8g、シュウ酸5g、ジオキサン100gを加え、以下に示すノボラック樹脂1-7を得た。

## 【0170】

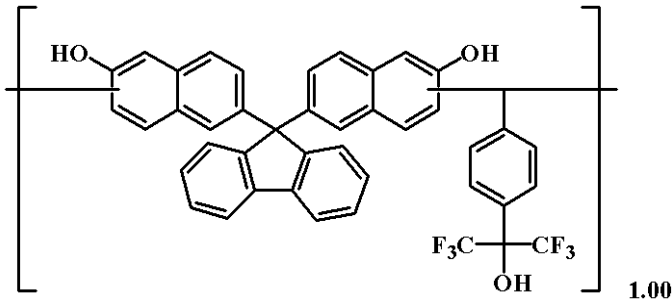
ノボラック樹脂1-7

分子量(Mw) = 3,100

分散度(Mw/Mn) = 4.10

40

【化37】



ノボラック樹脂1-7

【0171】

(合成例1-8)

合成例1-1と同様にして、6,6'-(9H-フルオレン-9,9-ジイル)ジ(2-ナフトール)45g、トリフルオロアセトアルデヒドの75質量%水溶液の20g、シュウ酸5g、ジオキサン100gを加え、以下に示すノボラック樹脂1-8を得た。

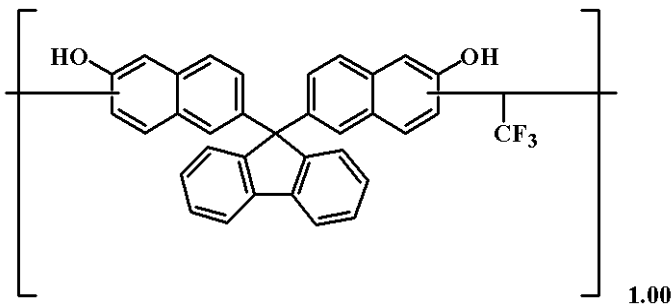
【0172】

ノボラック樹脂1-8

分子量(Mw) = 2,200

分散度(Mw/Mn) = 4.22

【化38】



ノボラック樹脂1-8

【0173】

<上記一般式(2)で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂の合成>

(合成例2-1)

6,6'-(9H-フルオレン-9,9-ジイル)ジ(2-ナフトール)45g、37質量%ホルマリン水溶液120g、シュウ酸5g、ジオキサン50gを加え、100℃で24時間撹拌した。反応後、メチルイソブチルケトン500mlに溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去した。更に、150℃, 2mmHgまで減圧し、水分と溶剤を減圧除去し、以下に示すノボラック樹脂2-1を得た。

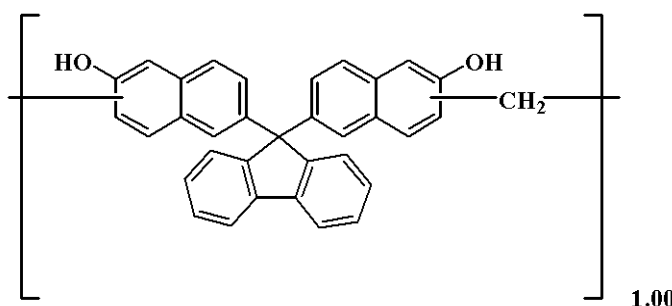
【0174】

ノボラック樹脂2-1

分子量(Mw) = 3,100

分散度(Mw/Mn) = 3.88

【化39】



ノボラック樹脂2-1

【0175】

10

20

30

40

50

(合成例 2 - 2)

合成例 2 - 1 と同様にして、ナフトールフタレイン 45 g、37 質量%ホルマリン水溶液 120 g、シュウ酸 5 g、ジオキサン 50 g を加え、以下に示すノボラック樹脂 2 - 2 を得た。

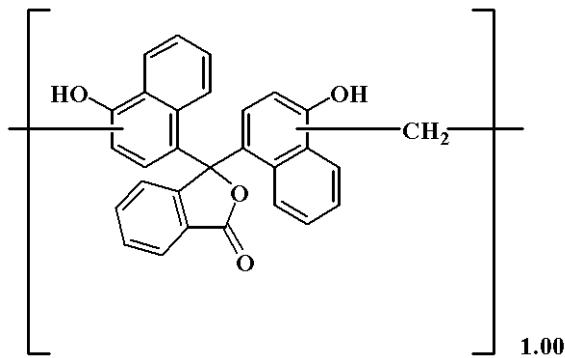
【0176】

ノボラック樹脂 2 - 2

分子量 (Mw) = 2,100

分散度 (Mw / Mn) = 3.67

【化 40】



ノボラック樹脂2-2

10

20

【0177】

(合成例 2 - 3)

合成例 2 - 1 と同様にして、ナフトフルオレセイン 45 g、37 質量%ホルマリン水溶液 120 g、シュウ酸 5 g、ジオキサン 50 g を加え、以下に示すノボラック樹脂 2 - 3 を得た。

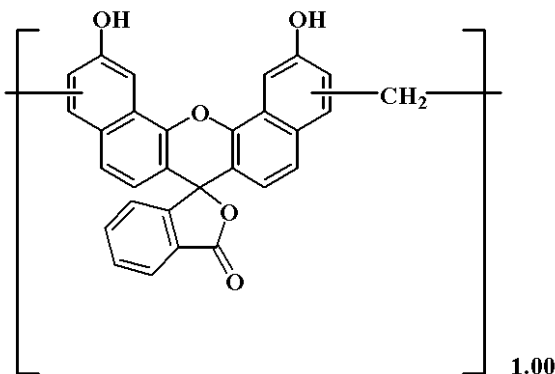
【0178】

ノボラック樹脂 2 - 3

分子量 (Mw) = 2,600

分散度 (Mw / Mn) = 3.55

【化 41】



ノボラック樹脂2-3

30

40

【0179】

(合成例 2 - 4)

6,6'-(9H-フルオレン-9,9-ジイル)ジ(2-ナフトール) 45 g、37 質量%ホルマリン水溶液 60 g、シュウ酸 5 g、ジオキサン 50 g を加え、80 で 24 時間攪拌した。反応後、合成例 2 - 1 と同様にして、以下に示すノボラック樹脂 2 - 4 を得た。

【0180】

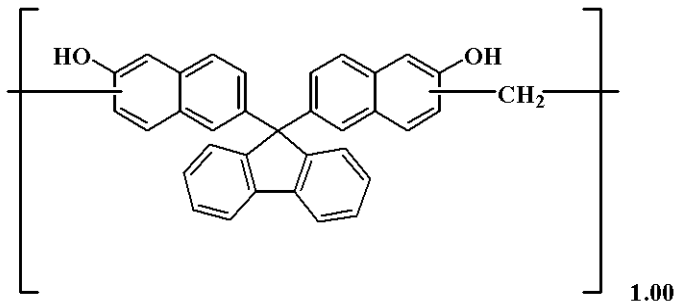
ノボラック樹脂 2 - 4

分子量 (Mw) = 1,100

50

分散度 (Mw / Mn) = 3.86

【化42】



ノボラック樹脂2-4

10

【0181】

(実施例1-1~1-13、比較例1-1、1-2)

【レジスト下層膜材料の調製】

上記ノボラック樹脂1-1~1-8、ノボラック樹脂2-1~2-4で示される樹脂、下記に示されるモノマー1~5をFC-4430(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、孔径0.1μmのフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによってレジスト下層膜材料(下層膜材料1~13、比較下層膜材料1、2)をそれぞれ調製した。

【0182】

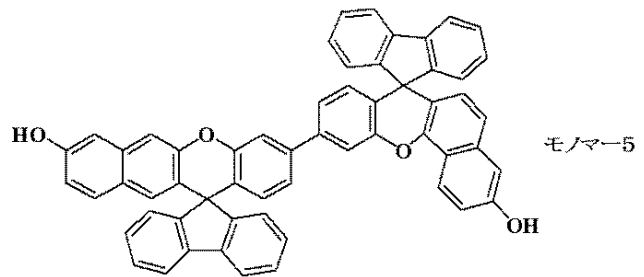
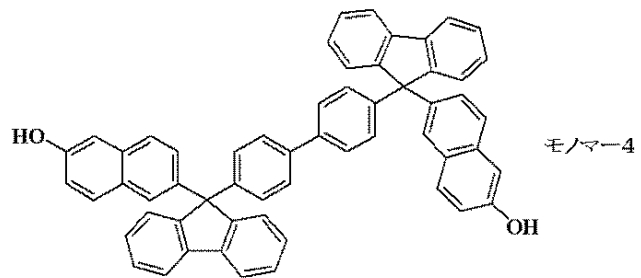
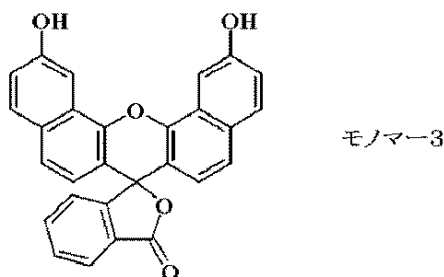
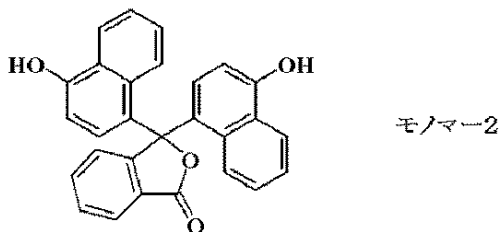
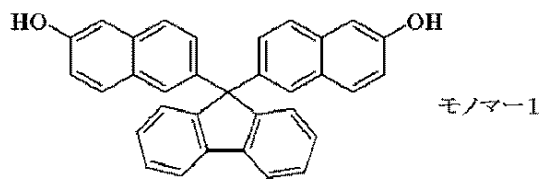
20

上記で調製したレジスト下層膜材料(下層膜材料1~13、比較下層膜材料1、2)をシリコン(Si)基板上に塗布して、350℃で60秒間ベークしてそれぞれ膜厚100nmのレジスト下層膜を形成した。レジスト下層膜の形成後、入射角度可変のJ.A.ウーラム社製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。

【0183】

モノマー1~5

【化43】



30

40

50

## 【 0 1 8 4 】

【表 1】

	ポリマー1 (質量部)	ポリマー2 (質量部)	添加剤 (質量部)	有機溶剤 (質量部)	n値	k値
下層膜材料1	ノボラック樹脂1-1 (7)	ノボラック樹脂2-1 (43)	モノマー1 (50)	PGMEA (2500)	1.38	0.46
下層膜材料2	ノボラック樹脂1-2 (7)	ノボラック樹脂2-1 (43)	モノマー1 (50)	PGMEA (2500)	1.40	0.45
下層膜材料3	ノボラック樹脂1-3 (7)	ノボラック樹脂2-1 (43)	モノマー1 (50)	PGMEA (2500)	1.41	0.46
下層膜材料4	ノボラック樹脂1-4 (7)	ノボラック樹脂2-1 (43)	モノマー1 (50)	PGMEA (2500)	1.37	0.45
下層膜材料5	ノボラック樹脂1-5 (15)	ノボラック樹脂2-2 (25)	モノマー2 (60)	PGMEA (2500)	1.44	0.43
下層膜材料6	ノボラック樹脂1-6 (10)	ノボラック樹脂2-3 (30)	モノマー3 (60)	PGMEA (2500)	1.44	0.42
下層膜材料7	ノボラック樹脂1-1 (15)	ノボラック樹脂2-4 (85)	—	PGMEA (2500)	1.38	0.47
下層膜材料8	ノボラック樹脂1-1 (20)	—	モノマー4 (80)	PGMEA (2500)	1.42	0.45
下層膜材料9	ノボラック樹脂1-2 (20)	—	モノマー5 (80)	PGMEA (2500)	1.43	0.43
下層膜材料10	ノボラック樹脂1-7 (50)	ノボラック樹脂2-1 (43)	モノマー1 (50)	PGMEA (2500)	1.42	0.43
下層膜材料11	ノボラック樹脂1-8 (100)	—	モノマー1 (50)	PGMEA (2500)	1.45	0.41
下層膜材料12	ノボラック樹脂1-8 (100)	—	—	PGMEA (2800)	1.48	0.32
下層膜材料13	ノボラック樹脂1-8 (10) ノボラック樹脂1-1 (10)	ノボラック樹脂2-1 (30)	モノマー5 (50)	PGMEA (2800)	1.41	0.49
比較下層膜 材料1	—	ノボラック樹脂2-1 (50)	モノマー1 (50)	PGMEA (4000)	1.40	0.48
比較下層膜 材料2	—	ノボラック樹脂2-1 (100)	—	PGMEA (4000)	1.39	0.49

P G M E A : 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 8 5 】

&lt; 昇華物測定 &gt;

製造したレジスト下層膜材料(下層膜材料1~13、比較下層膜材料1、2)を、それぞれSi基板の上に塗布し、表2に記載の条件で焼成し、ベーク中にホットプレートオープン中に発生するパーティクルを、リオン社製パーティクルカウンターKR-11Aを用いて0.3μmと0.5μmサイズのパーティクル数について測定した。結果を表2に示す。

## 【 0 1 8 6 】

10

20

30

【表 2】

	レジスト下層膜材料	ベーク温度(°C)	0.3 μm パーティクル (個数)	0.5 μm パーティクル (個数)
実施例 1-1	下層膜材料1	350	15	2
実施例 1-2	下層膜材料2	350	12	1
実施例 1-3	下層膜材料3	350	16	1
実施例 1-4	下層膜材料4	320	6	0
実施例 1-5	下層膜材料5	320	13	2
実施例 1-6	下層膜材料6	360	11	2
実施例 1-7	下層膜材料7	350	4	0
実施例 1-8	下層膜材料8	350	13	7
実施例 1-9	下層膜材料9	350	18	8
実施例 1-10	下層膜材料10	350	15	2
実施例 1-11	下層膜材料11	350	12	1
実施例 1-12	下層膜材料12	350	0	0
実施例 1-13	下層膜材料13	370	10	1
比較例 1-1	比較下層膜材料1	350	102	29
比較例 1-2	比較下層膜材料2	350	25	8

10

## 【0187】

上記結果より、下層膜材料 1 ~ 13 及び比較下層膜材料 2 は、比較下層膜材料 1 に比べて、ベーク中のパーティクルの発生が少ないことから、アウトガスの発生が低減されており、焼成用オーブンを汚染しにくいことが分かった。また、いずれの下層膜材料も、十分な耐熱性を有することが分かった。

20

## 【0188】

< 段差基板の上の埋め込み評価 >

段差基板として、膜厚 500 nm、サイズ 160 nm、ピッチ 320 nm の SiO<sub>2</sub> 膜の密集ホールパターンが形成された Si 基板を使用した。製造したレジスト下層膜材料（下層膜材料 1 ~ 13、比較下層膜材料 1、2）を、平坦な Si 基板上で 100 nm 膜厚となるように段差基板の SiO<sub>2</sub> 膜上に塗布した後、ウェハを分割してホールの底までレジスト下層膜材料が埋め込まれているかどうか SEM で観察した。結果を表 3 に示す。

30

## 【0189】

【表 3】

	レジスト下層膜材料	ベーク温度(°C)	ホールパターンの埋め込み状況
実施例 1-1	下層膜材料1	350	ホールの底まで下層膜が埋め込まれており、ボイドの発生がない
実施例 1-2	下層膜材料2	350	上記と同様
実施例 1-3	下層膜材料3	350	上記と同様
実施例 1-4	下層膜材料4	320	上記と同様
実施例 1-5	下層膜材料5	320	上記と同様
実施例 1-6	下層膜材料6	360	上記と同様
実施例 1-7	下層膜材料7	350	上記と同様
実施例 1-8	下層膜材料8	360	上記と同様
実施例 1-9	下層膜材料9	360	上記と同様
実施例 1-10	下層膜材料10	350	上記と同様
実施例 1-11	下層膜材料11	350	上記と同様
実施例 1-12	下層膜材料12	350	上記と同様
実施例 1-13	下層膜材料13	370	上記と同様
比較例 1-1	比較下層膜材料1	350	上記と同様
比較例 1-2	比較下層膜材料2	350	ホールの底にボイドが発生

40

## 【0190】

50

上記表 3 に示される結果より、下層膜材料 1 ~ 13 は、高アスペクトな段差基板においても埋め込み特性が良好であり、かつ表 2 の結果と併せてアウトガスの発生を抑えていることが分かる。一方、比較例 1 - 1、1 - 2 では、埋め込み特性の確保とアウトガスの低減の両立ができていないことが分かる。

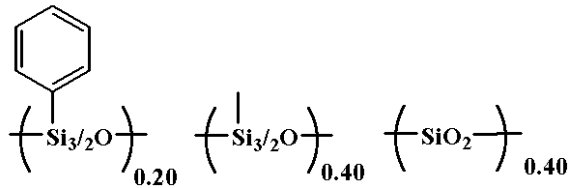
【 0 1 9 1 】

< 珪素含有中間層膜材料の調製 >

下記に示される珪素含有ポリマー及び酸発生剤 P A G 1 を、F C - 4 4 3 0 (住友スリーエム社製) 0.1 質量% を含む有機溶剤中に、表 4 に示される割合で溶解させ、孔径 0.1  $\mu\text{m}$  のフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによって珪素含有中間層膜材料を調製した。上記で調製した珪素含有中間層膜材料を、S i 基板上に塗布して、200 で 60 秒間バークしてそれぞれ膜厚 40 nm の珪素含有中間層膜を形成した。珪素含有中間層膜の形成後、入射角度可変の J . A . ウーラム社製分光エリプソメーター (V A S E) で波長 193 nm における屈折率 (n, k) を求め、その結果を表 4 に示した。

【 0 1 9 2 】

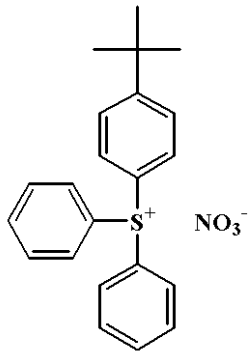
【 化 4 4 】



珪素含有ポリマー

10

20



P A G 1

30

【 0 1 9 3 】

【 表 4 】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	有機溶剤 (質量部)	水 (質量部)	n値	k値
珪素含有中間膜材料	珪素含有ポリマー (100)	PAG1 (2.0)	PGEE (4000)	水 (60)	1.62	0.21

P G E E : プロピレングリコールエチルエーテル

【 0 1 9 4 】

< レジスト上層膜材料の調製 >

下記に示されるレジストポリマー、酸発生剤 P A G 2、クエンチャーを、F C - 4 4 3 0 (住友スリーエム社製) 0.1 質量% を含む有機溶剤中に、表 5 に示される割合で溶解させ、孔径 0.1  $\mu\text{m}$  のフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによってレジスト上層膜材料 (A r F 用レジスト膜材料) を調製した。

【 0 1 9 5 】

40

【表 5】

レジスト上層膜材料	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	クエンチャー (質量部)	有機溶剤 (質量部)
ArF用レジスト膜材料	レジストポリマー (100)	PAG2 (6.0)	クエンチャー (5.0)	PGMEA (2000)

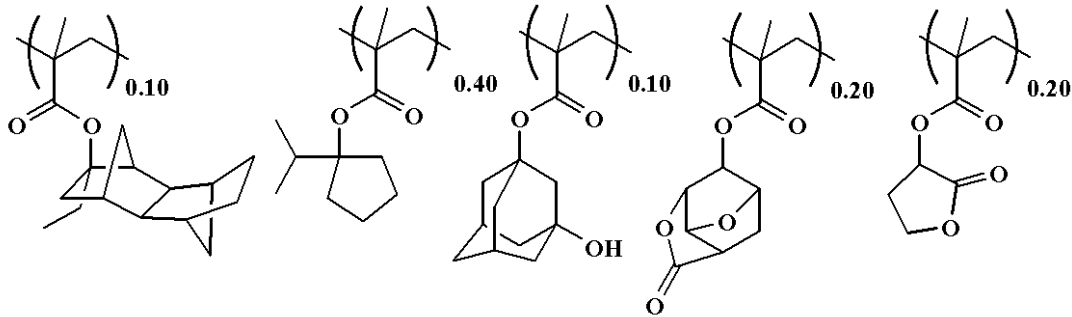
【0196】

レジストポリマー

分子量 (Mw) = 7,500

分散度 (Mw/Mn) = 1.92

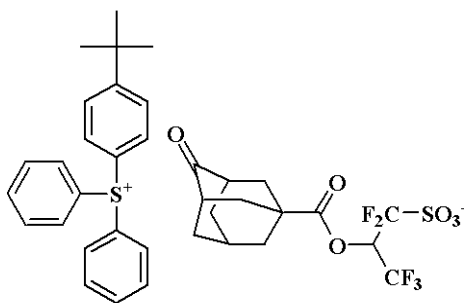
【化 45】



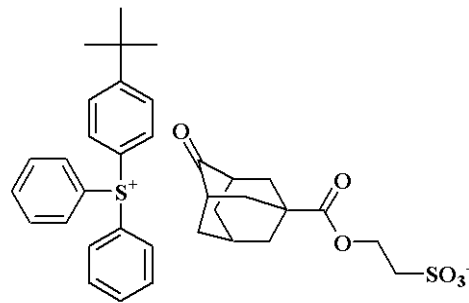
レジストポリマー

【0197】

【化 46】



PAG 2



クエンチャー

【0198】

&lt;パターンエッチング試験&gt;

(実施例 2 - 1 ~ 2 - 13、比較例 2 - 1、2 - 2)

製造したレジスト下層膜形成材料(下層膜材料 1 ~ 13、比較下層膜材料 1、2)を、膜厚 80 nm の SiO<sub>2</sub> 膜が形成された 300 mm Si ウェハ-基板上に塗布して、下層膜材料 1 ~ 12、比較下層膜材料 1、2 では 350 で 60 秒間ベーク、下層膜材料 13 では 370 で 60 秒間ベークして膜厚 100 nm のレジスト下層膜を形成した。なお、レジスト下層膜のベーク雰囲気は空気中とした。その上に前記調製した珪素含有中間層膜材料を塗布して 200 で 60 秒間ベークして膜厚 35 nm の中間層膜を形成し、その上に ArF 用レジスト膜材料を塗布し、105 で 60 秒間ベークして膜厚 100 nm の ArF 用レジスト膜を形成した。

【0199】

次いで、上記のようにして 3 層の膜を形成した Si ウェハ-基板を、ArF 液浸露光装置(ニコン社製; NSR-S610C, NA1.30、0.98/0.65、35 度ダイポル s 偏光照明、6% ハーフトーン位相シフトマスク)で露光し、100 で 60 秒間ベーク(PEB)し、2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で 30 秒間現像し、43 nm 1:1 のポジ型のラインアンドスペースパターンを得た。

10

20

30

40

50



## 【0200】

次いで、東京エレクトロン社製エッチング装置T e l i u sを用いてドライエッチングによって、前記形成したレジストパターンをマスクにして珪素含有中間層膜にパターンを転写した。更に、同様にドライエッチングによって、パターンを転写した珪素含有中間層膜をマスクにして、レジスト下層膜にパターンを転写し、パターンを転写したレジスト下層膜をマスクにして、S i O<sub>2</sub>膜にパターンを転写した。

## 【0201】

エッチング条件は下記に示すとおりである。

珪素含有中間層膜への転写条件

チャンパー圧力	10.0 Pa	10
R F パワー	1,500 W	
C F <sub>4</sub> ガス流量	15 s c c m ( m L / m i n )	
O <sub>2</sub> ガス流量	75 s c c m ( m L / m i n )	
時間	15 s e c	

## 【0202】

レジスト下層膜への転写条件

チャンパー圧力	2.0 Pa	
R F パワー	500 W	
A r ガス流量	75 s c c m ( m L / m i n )	
O <sub>2</sub> ガス流量	45 s c c m ( m L / m i n )	20
時間	120 s e c	

## 【0203】

S i O<sub>2</sub>膜への転写条件

チャンパー圧力	2.0 Pa	
R F パワー	2,200 W	
C <sub>5</sub> F <sub>12</sub> ガス流量	20 s c c m ( m L / m i n )	
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> ガス流量	10 s c c m ( m L / m i n )	
A r ガス流量	300 s c c m ( m L / m i n )	
O <sub>2</sub> ガス流量	60 s c c m ( m L / m i n )	
時間	90 s e c	30

## 【0204】

パターン断面を、ウェハーを割断して日立製作所社製電子顕微鏡 ( S - 4 7 0 0 ) にて観察し、各エッチング段階におけるエッチング後のパターン形状や、S i O<sub>2</sub>膜のエッチング後のパターンのよれを比較した。結果を表6に示す。

## 【0205】

【表 6】

	下層膜材料	A r F 用 レジスト膜	珪素含有 中間層膜	レジスト 下層膜	S i O <sub>2</sub> 膜	
		エッチング後の形状				パターンの よれ
実施例 2-1	下層膜材料 1	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例 2-2	下層膜材料 2	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例 2-3	下層膜材料 3	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例 2-4	下層膜材料 4	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例 2-5	下層膜材料 5	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例 2-6	下層膜材料 6	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例 2-7	下層膜材料 7	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例 2-8	下層膜材料 8	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例 2-9	下層膜材料 9	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例 2-10	下層膜材料 10	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例 2-11	下層膜材料 11	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例 2-12	下層膜材料 12	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例 2-13	下層膜材料 13	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
比較例 2-1	比較下層膜 材料 1	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
比較例 2-2	比較下層膜 材料 2	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し

10

20

## 【 0 2 0 6 】

上記表 6 に示される結果より、本発明のレジスト下層膜材料を用いれば、従来型のレジスト下層膜と同様にドライエッチング後においても良好なパターンを形成できることが分かった。また、いずれの下層膜材料も、十分なドライエッチング耐性を有することが分かった。

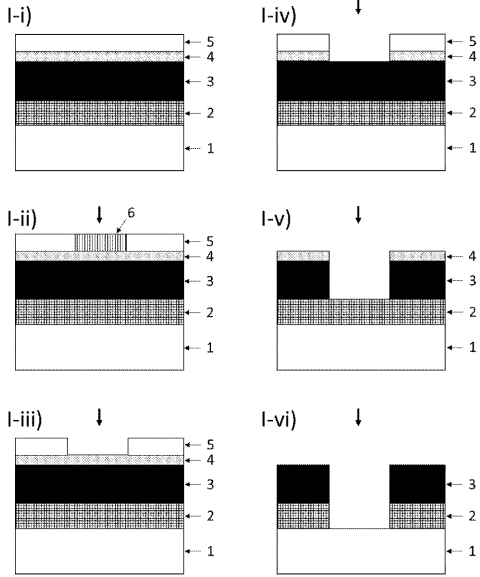
30

## 【符号の説明】

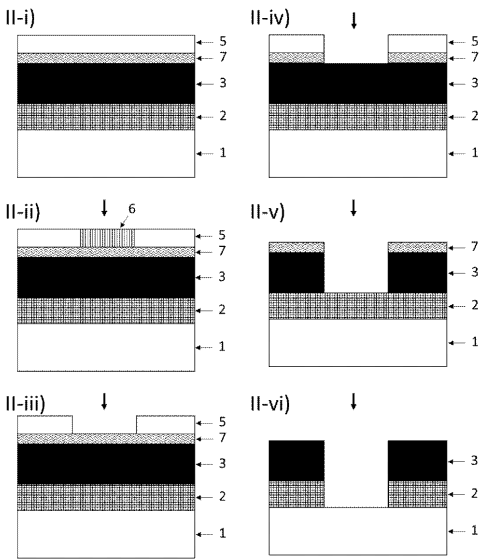
## 【 0 2 0 7 】

- 1 ... 基板、 2 ... 被加工層、 3 ... レジスト下層膜、 4 ... 珪素含有中間層膜、  
5 ... レジスト上層膜、 6 ... パターン回路領域、 7 ... 無機ハードマスク中間層膜、  
8 ... 有機反射防止膜、 9 ... 炭化水素膜。

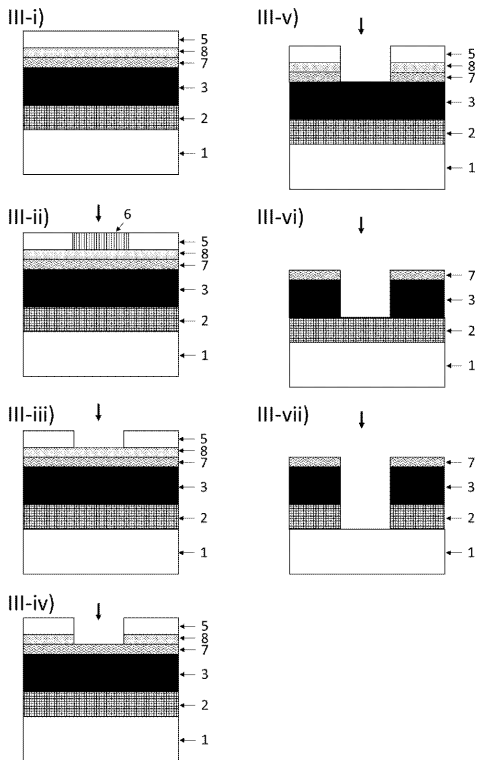
【 図 1 】



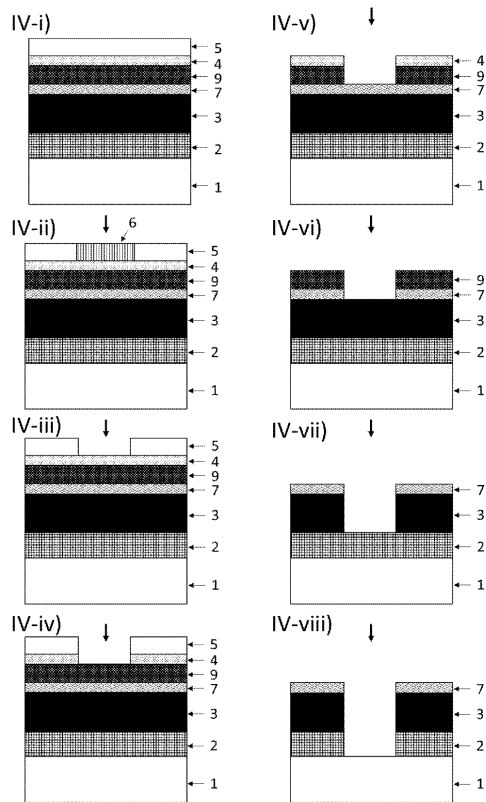
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>H 0 1 L</i>	<i>21/027</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i>	<i>5/04</i>
			<i>H 0 1 L</i>	<i>21/30</i> <i>5 7 3</i>
			<i>H 0 1 L</i>	<i>21/30</i> <i>5 7 4</i>

審査官 塚田 剛士

(56)参考文献 特開2015-018221(JP,A)  
特開2014-219559(JP,A)  
国際公開第2014/038483(WO,A1)  
特開2002-198283(JP,A)  
国際公開第2008/105266(WO,A1)

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