

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5118073号
(P5118073)

(45) 発行日 平成25年1月16日 (2013. 1. 16)

(24) 登録日 平成24年10月26日 (2012. 10. 26)

(51) Int. Cl.

F I

G 0 3 F 7/11 (2006. 01)

G 0 3 F 7/11 5 0 3

H 0 1 L 21/027 (2006. 01)

H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

G 0 3 F 7/26 (2006. 01)

H 0 1 L 21/30 5 7 3

G 0 3 F 7/26 5 1 1

請求項の数 10 (全 39 頁)

(21) 出願番号 特願2009-14168 (P2009-14168)
(22) 出願日 平成21年1月26日 (2009. 1. 26)
(65) 公開番号 特開2010-170013 (P2010-170013A)
(43) 公開日 平成22年8月5日 (2010. 8. 5)
審査請求日 平成23年1月25日 (2011. 1. 25)

(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
(72) 発明者 畠山 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 荻原 勤
新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信
越化学工業株式会社 新機能材料技術研究
所内

最終頁に続く

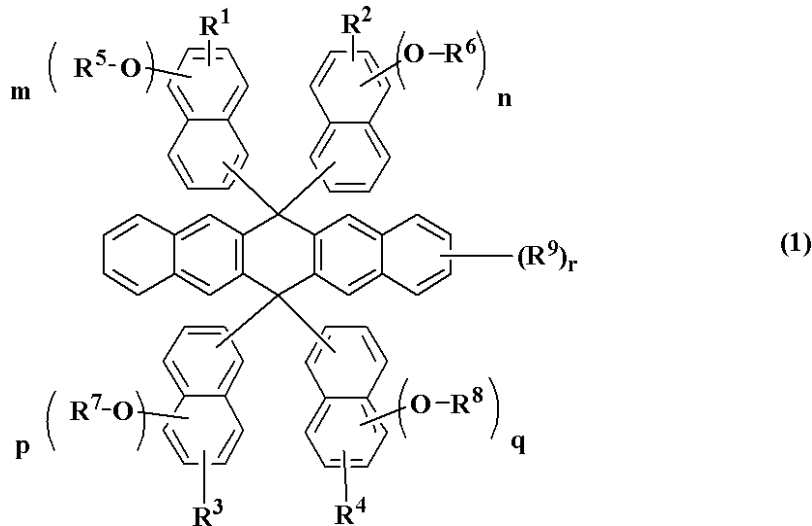
(54) 【発明の名称】 レジスト下層膜形成方法及びこれを用いたパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リソグラフィーで用いられる少なくとも3層を有する多層レジスト膜のレジスト下層膜の形成方法であって、下記一般式(1)で示されるビスナフトール基を有する化合物を含有するレジスト下層膜材料を基板上にコーティングし、該コーティングしたレジスト下層膜材料を300℃を超え、600℃以下の温度で、10秒～600秒間の範囲で熱処理して硬化させることを特徴とするレジスト下層膜形成方法。

【化 1 8】

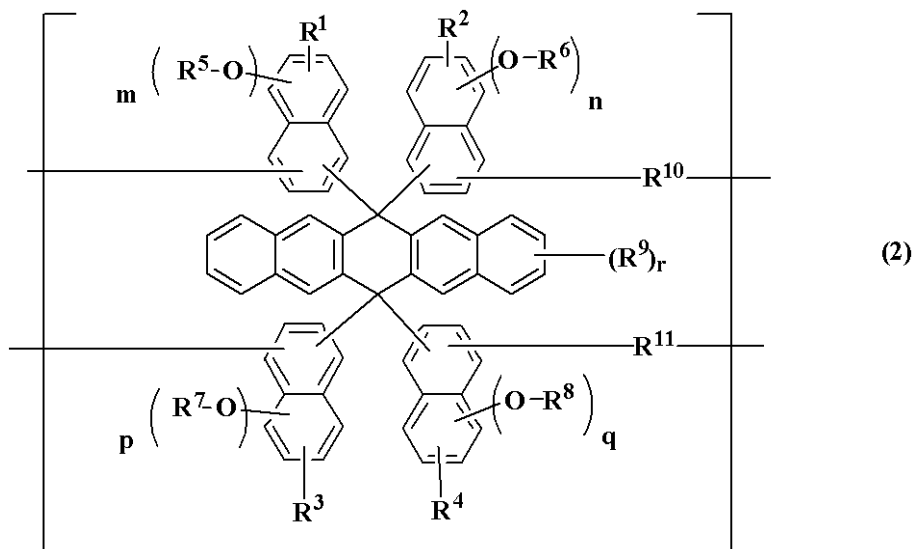


(一般式 (1) 中、 $R^1 \sim R^4$ は同一、又は異種の水素原子、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、炭素数 6 ～ 10 のアリール基、炭素数 2 ～ 10 のアルケニル基であり、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ～ 6 の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アシル基、あるいはグリシジル基であり、 R^9 は水素原子、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルコキシ基、炭素数 2 ～ 10 のアルケニル基、炭素数 6 ～ 10 のアリール基、ハロゲン原子、アミノ基、炭素数 1 ～ 4 のアルキルメチルアミノ基、炭素数 6 ～ 10 のジアリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基であり、 m 、 n 、 p 、 q 、 r は 0 ～ 6 の整数であり、 $m + n + p + q$ が 2 ～ 10 の整数である。)

【請求項 2】

リソグラフィーで用いられる少なくとも 3 層を有する多層レジスト膜のレジスト下層膜の形成方法であって、下記一般式 (2) で示される、ビスナフトール基を有する化合物をノボラック化した樹脂を含有するレジスト下層膜材料を基板上にコーティングし、該コーティングしたレジスト下層膜材料を 300℃ を超え、600℃ 以下の温度で、10 秒 ～ 600 秒間の範囲で熱処理して硬化させることを特徴とするレジスト下層膜形成方法。

【化 1 9】



(一般式 (2) 中、 $R^1 \sim R^4$ は同一、又は異種の水素原子、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、炭素数 6 ～ 10 のアリール基、炭素数 2 ～ 10 のアルケニル基であり、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ～ 6 の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アシル基、あるいはグリシジル基であり、 R^9 は水素原子、炭素数 1 ～ 10 の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルコキシ基、炭素数 2 ～ 10 のアルケニル基、炭素

数 6～10 のアリアル基、ハロゲン原子、アミノ基、炭素数 1～4 のアルキルメチルアミノ基、炭素数 6～10 のジアリアルアミノ基、シアノ基、ニトロ基であり、 R^{10} 、 R^{11} は炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、 m 、 n 、 p 、 q 、 r は 0～6 の整数であり、 $m+n+p+q$ が 2～10 の整数である。)

【請求項 3】

前記レジスト下層膜材料を、スピンコート法で基板上にコーティングす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形成方法。

【請求項 4】

前記レジスト下層膜材料が、更に、有機溶剤を含有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成方法。

10

【請求項 5】

前記レジスト下層膜材料が、更に、架橋剤及び酸発生剤を含有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成方法。

【請求項 6】

リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、基板上に請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成方法によりレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜の上に珪素原子を含有するレジスト中間層膜材料を用いてレジスト中間層膜を形成し、該レジスト中間層膜の上にフォトレジスト組成物からなるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成して、前記レジスト上層膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で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、得られたレジストパターンをエッチングマスクにして前記レジスト中間層膜をエッチングし、得られたレジスト中間層膜パターンをエッチングマスクにして前記レジスト下層膜をエッチングし、得られたレジスト下層膜パターンをエッチングマスクにして基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

20

【請求項 7】

リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、基板上に請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成方法によりレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜の上に珪素酸化膜、珪素窒化膜及び珪素酸化窒化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の上にフォトレジスト組成物からなるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成して、前記レジスト上層膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で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、得られたレジストパターン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をエッチングし、得られた無機ハードマスク中間層膜パターンをエッチングマスクにして前記レジスト下層膜をエッチングし、得られたレジスト下層膜パターンをエッチングマスクにして基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

30

【請求項 8】

リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、基板上に請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載のレジスト下層膜形成方法によりレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜の上に珪素酸化膜、珪素窒化膜及び珪素酸化窒化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の上に有機反射防止膜を形成し、該有機反射防止膜の上にフォトレジスト組成物からなるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成して、前記レジスト上層膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で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、得られたレジストパターンをエッチングマスクにして前記有機反射防止膜と前記無機ハードマスク中間層膜をエッチングし、得られた無機ハードマスク中間層膜パターンをエッチングマスクにして前記レジスト下層膜をエッチングし、得られたレジスト下層膜パターンをエッチングマスクにして基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

40

【請求項 9】

50

前記無機ハードマスク中間膜は、CVD法あるいはALD法によって形成することを特徴とする請求項7又は請求項8に記載のパターン形成方法。

【請求項10】

前記レジスト上層膜材料が、珪素原子含有ポリマーを含まず、前記レジスト中間層膜をマスクにして行う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主体と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7乃至請求項9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】

10

本発明は、半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられる反射防止膜として有効なレジスト下層膜を形成するためのレジスト下層膜形成方法及びこれを用いた遠紫外線、KrFエキシマレーザー光（248nm）、ArFエキシマレーザー光（193nm）、F₂レーザー光（157nm）、Kr₂レーザー光（146nm）、Ar₂レーザー光（126nm）、軟X線（EUV、13.5nm）、電子線（EB）、X線露光等に好適なレジストパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、現在汎用技術として用いられている光露光を用いたリソグラフィーにおいては、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。

20

【0003】

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

30

【0004】

一方、従来、段差基板上に高アスペクト比のパターンを形成するには2層プロセスが優れていることが知られており、更に、2層レジスト膜を一般的なアルカリ現像液で現像するためには、ヒドロキシ基やカルボキシル基等の親水基を有する高分子シリコン化合物が必要である。

【0005】

シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料としては、安定なアルカリ可溶性シリコンポリマーであるポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサン（フェノール性水酸基の一部をt-Boc基で保護したものをベース樹脂として使用し、これと酸発生剤とを組み合わせたKrFエキシマレーザー用シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料が提案された（特許文献1、非特許文献1等参照）。また、ArFエキシマレーザー用としては、シクロヘキシルカルボン酸を酸不安定基で置換したタイプのシルセスキオキサンをベースにしたポジ型レジスト材料が提案されている（特許文献2、3、非特許文献2等参照）。更に、F₂レーザー用としては、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶解性基として持つシルセスキオキサンをベースにしたポジ型レジスト材料が提案されている（特許文献4等参照）。上記ポリマーは、トリアルコキシシラン、又はトリハロゲン化シランの縮重合によるラダー骨格を含むポリシルセスキオキサンを主鎖に含むものである。

40

【0006】

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

50

【0007】

2層プロセスのレジスト下層膜としては、酸素ガスによるエッチングが可能な炭化水素化合物であり、更にその下の基板をエッチングする場合におけるマスクになるため、高いエッチング耐性を有することが必要である。酸素ガスエッチングにおいては、珪素原子を含まない炭化水素のみで構成される必要がある。また、上層の珪素含有レジスト膜の線幅制御性を向上させ、定在波によるパターン側壁の凹凸とパターンの崩壊を低減させるためには、反射防止膜としての機能も有し、具体的にはレジスト下層膜からレジスト上層膜内への反射率を1%以下に抑える必要がある。

【0008】

ここで、最大500nmの膜厚までの反射率を計算した結果を図2、3に示す。露光波長は193nm、レジスト上層膜のn値を1.74、k値を0.02と仮定し、図2ではレジスト下層膜のk値を0.3に固定し、縦軸にn値を1.0~2.0、横軸に膜厚0~500nmの範囲で変動させたときの基板反射率を示す。膜厚が300nm以上の2層プロセス用レジスト下層膜を想定した場合、レジスト上層膜と同程度かあるいはそれよりも少し屈折率が高いn値が1.6~1.9の範囲で反射率を1%以下にできる最適値が存在する。

【0009】

また、図3では、レジスト下層膜のn値を1.5に固定し、k値を0~0.8の範囲で変動させたときの反射率を示す。膜厚が300nm以上の2層プロセス用レジスト下層膜を想定した場合、k値が0.24~0.15の範囲で反射率を1%以下にすることが可能である。一方、40nm程度の薄膜で用いられる単層レジスト用の反射防止膜の最適k値は0.4~0.5であり、300nm以上で用いられる2層プロセス用のレジスト下層膜の最適k値とは異なる。2層プロセス用のレジスト下層膜では、より低いk値、即ちより高透明なレジスト下層膜が必要であることが示されている。

【0010】

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

【0011】

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

【0012】

一方、珪素を含まない単層レジストをレジスト上層膜、その下に珪素を含有するレジスト中間層膜、更にその下に有機膜のレジスト下層膜を積層する3層プロセスが提案されている（例えば、非特許文献5参照）。一般的には珪素含有レジストより単層レジストの方が解像性に優れ、3層プロセスでは高解像な単層レジストを露光イメージング層として用いることができる。レジスト中間層膜としては、スピノンガラス（SOG）膜が用いられ、多くのSOG膜が提案されている。

【0013】

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

10

20

30

40

50

ができる。

【0014】

反射防止効果を付与させた珪素含有層材料が、特許文献6、特許文献7に提案されている。一般的に単層の反射防止膜よりも多層の反射防止膜の方が反射防止効果は高く、光学材料の反射防止膜として広く工業的に用いられている。レジスト中間層膜とレジスト下層膜の両方に反射防止効果を付与させることによって高い反射防止効果を得ることができる。

3層プロセスにおいて珪素含有レジスト中間層膜に反射防止膜としての機能を持たせることができれば、レジスト下層膜に2層プロセスの時のような反射防止膜としての最高の効果は特に必要がない。3層プロセスの場合のレジスト下層膜としては、反射防止膜としての効果よりも基板加工における高いエッチング耐性が要求される。

10

そのために、芳香族基を多く含有し、エッチング耐性が高いノボラック樹脂が3層プロセス用のレジスト下層膜として用いられてきた。

【0015】

ここで、図4にレジスト中間層膜のk値を変化させたときの基板反射率を示す。

レジスト中間層膜のk値として0.2以下の低い値と、適切な膜厚設定によって、1%以下の十分な反射防止効果を得ることができる。

通常反射防止膜として、膜厚100nm以下で反射を1%以下に抑えるためにはk値が0.2以上であることが必要であるが(図3参照)、レジスト下層膜である程度の反射を抑えることができる3層レジスト膜のレジスト中間層膜としては0.2より低い値のk値が最適値となる。

20

【0016】

次に、レジスト下層膜のk値が0.2の場合と0.6の場合の、レジスト中間層膜とレジスト下層膜の膜厚を変化させたときの反射率変化を図5と図6に示す。

図5のk値が0.2のレジスト下層膜は、2層プロセスに最適化されたレジスト下層膜を想定しており、図6のk値が0.6のレジスト下層膜は、波長193nmにおけるノボラックやポリヒドロキシスチレンのk値に近い値である。

レジスト下層膜の膜厚は基板のトポグラフィーによって変動するが、レジスト中間層膜の膜厚はほとんど変動せず、設定した膜厚で塗布できると考えられる。

【0017】

30

ここで、レジスト下層膜のk値が高い方(0.6の場合)が、より薄膜で反射を1%以下に抑えることができる。レジスト下層膜のk値が0.2の場合、膜厚250nmでは反射を1%にするためにレジスト中間層膜の膜厚を厚くしなければならない。しかし、このようにレジスト中間層膜の膜厚を上げると、レジスト中間層膜を加工するときのドライエッチング時に最上層のレジスト膜に対する負荷が大きく、好ましいことではない。

【0018】

図5と図6は、露光装置のレンズのNAが0.85のドライ露光の場合の反射であるが、3層プロセス用のレジスト中間層膜のn、k値と膜厚を最適化することによって、レジスト下層膜のk値によらずに1%以下の反射率にすることが出来ることが示されている。ところが、液浸リソグラフィーによって投影レンズのNAが1.0を超え、レジストだけでなくレジストの下層の反射防止膜に入射する光の角度が浅くなってきている。反射防止膜は、膜自体の吸収だけでなく、光の干渉効果による打ち消しの作用を用いて反射を抑えている。斜めの光は光の干渉効果が小さくなるため、反射が増大する。3層プロセスの膜の中で光の干渉作用を用いて反射防止を行っているのはレジスト中間層膜である。レジスト下層膜は干渉作用を用いるには十分に厚いために干渉効果による打ち消し合いによる反射防止効果はない。レジスト下層膜表面からの反射を抑える必要があり、そのためにはレジスト下層膜のk値を0.6より小さく、n値を上層のレジスト中間層膜に近い値にしなければならない。k値が小さすぎて透明性が高すぎると、基板からの反射も生じてくるため、液浸露光のNA1.3の場合、k値は0.25~0.48程度が最適となる。n値は中間層、下層共にレジストのn値1.7に近い値が目標値となる。

40

50

【0019】

ベンゼン環は吸収が非常に強く、クレゾールノボラックやポリヒドロキシスチレンのk値は0.6を超える。ベンゼン環よりも波長193nmにおける透明性が高く、エッチング耐性が高いものの一つにナフタレン環がある。例えば、特許文献8にナフタレン環、アントラセン環を有するレジスト下層膜が提案されている。我々の測定値では、ナフトール共縮合ノボラック樹脂、ポリビニルナフタレン樹脂のk値は0.3~0.4の間である。

また、ナフトール共縮合ノボラック樹脂、ポリビニルナフタレン樹脂の波長193nmにおけるn値は低く、ナフトール共縮合ノボラック樹脂で1.4、ポリビニルナフタレン樹脂に至っては1.2である。例えば、特許文献9、特許文献10で示されるアセナフチレン重合体においては、193nmにおけるn値は1.5、k値は0.4で目標値に近い。

10

n値が高く、k値が低く透明でかつエッチング耐性が高い下層膜が求められている。ここで、特許文献11にビスナフトール基を有するレジスト下層膜形成材料が提案されており、n値、k値共に目標値に近く、エッチング耐性に優れる特徴を有している。

【0020】

また、下地の被加工基板に段差がある場合、レジスト下層膜によって段差を平坦化させる必要がある。レジスト下層膜を平坦化させることによって、その上に成膜するレジスト中間層膜やレジスト上層膜であるフォトレジスト膜の膜厚変動を抑え、リソグラフィーのフォーカスマージンを拡大することが出来る。

【0021】

しかし、メタンガス、エタンガス、アセチレンガスなどを原料に用いたCVDによって形成されたアモルファスカーボン下層膜は、段差をフラットに埋め込むことが困難である。一方、レジスト下層膜をスピニングによって形成した場合、基板の凹凸を埋め込むことが出来る長所がある。また、更に、塗布型の材料に於いて埋め込み特性を向上させるために特許文献12に示すように、分子量が低く、分子量分布が広いノボラックを用いる方法、特許文献13に示されるようにベースポリマーに低融点の低分子化合物をブレンドする方法が提案されている。しかし、このように低分子化合物を用いる場合、ベーク中にアウトガスとなりパーティクルが発生し、ベーク炉を汚染してしまう問題が生じていた。

20

【0022】

ノボラック樹脂が加熱だけで分子間架橋し硬化することは従来からよく知られている（非特許文献6）。ここでは、加熱によってクレゾールノボラックのヒドロキシ基にフェノキシラジカルが発生し、共鳴によってノボラック樹脂の連結基のメチレンにラジカルが移動し、メチレン同士が架橋するラジカルカップリングによる架橋メカニズムが報告されている。特許文献14にポリアリーレンやナフトールノボラック、ヒドロキシアントラセンノボラックなどの多環芳香族化合物を熱によって脱水素あるいは脱水縮合反応によって炭素密度を高めた下層膜を用いるパターン形成方法が報告されている。

30

ガラス状のカーボン膜は800℃以上の加熱によって形成される（非特許文献7）。しかしながら、デバイスダメージやウェハーの変形への影響を考えると、リソグラフィーのウェハープロセスでの加熱できる温度の上限は600℃以下、好ましくは500℃以下である。

40

【0023】

加工線幅の縮小に伴い、レジスト下層膜をマスクに被加工基板をエッチングするときにレジスト下層膜がよれたり曲がったりする現象が起きる事が報告されている（非特許文献8）。フルオロカーボン系のガスによる基板エッチング中に、レジスト下層膜の水素原子がフッ素原子で置換される現象が示されている。レジスト下層膜表面がテフロン（登録商標）化されることによって下層膜の体積増加により膨潤したり、ガラス転移点が低下することによって、より微細なパターンのよれが生じるものと考えられる。前述の文献では、水素含有率の低いレジスト下層膜を適用することによってよれが防止できることが示されている。CVDで作成したアモルファスカーボン膜は、膜中の水素原子を極めて少なくすることが出来、よれ防止には非常に有効である。しかしながら、前述のようにCVDは段

50

差の埋め込み特性が悪く、またCVD装置の価格と装置フットプリント面積の占有により導入が困難な場合がある。コーティング、特にスピコート法で製膜可能な下層膜材料でよれの問題を解決することが出来れば、プロセスと装置の簡略化のメリットは大きい。

【0024】

レジスト下層膜の上にCVD法でハードマスクを形成するマルチレイヤープロセスが検討されている。シリコン系のハードマスク（珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素窒化酸化膜）の場合に於いてもスピコート法で形成するハードマスクよりもCVD等で形成した無機ハードマスクの方がエッチング耐性が高い。また、被加工基板が低誘電率膜であり、そこからのフォトリソへの汚染（ポイズニング）が生じる場合があるが、CVD膜の方がポイズニング防止の遮断膜としての効果が高い。

10

【0025】

そこで、平坦化のためにレジスト下層膜をスピコートで形成し、その上のレジスト中間層膜としての無機ハードマスク中間層膜をCVD法で作成するプロセスが検討されている。CVD法で無機ハードマスク中間層膜を作成する場合、特に窒化物系の膜の作成に於いて最低300℃、通常は400℃の基板の加熱が必要とされる。従って、スピコート法でレジスト下層膜を作成した場合、400℃の耐熱性が必要であるが、通常のクレゾールノボラック、ナフトールノボラック、および耐熱性が高いフルオレンビスフェノールにおいても400℃の加熱に耐えることが出来ず、加熱後大きな膜減りが生じてしまう。このように、CVD法で無機ハードマスク中間膜を形成する際の高温の加熱にも耐えることができるようなレジスト下層膜が求められている。

20

【0026】

また、このような耐熱性が原因となる加熱後の膜減りや樹脂の劣化の問題から、従来レジスト下層膜材料の熱処理は通常300℃以下（好ましくは80～300℃の範囲内）で行われていた。しかしながら、溶媒処理後に減膜が生じたり、基板のエッチング中にパターンによれが生じてしまうという問題は生じたままであった。

【0027】

以上より、反射防止膜としての最適なn、k値と埋め込み特性、優れたエッチング耐性、耐溶媒性を有し、アウトガスを抑制し、更にCVD法などによる無機ハードマスク中間膜形成中の高温にも耐えることができる耐熱性を有し、基板のエッチング中によれが生じないレジスト下層膜を形成するための方法が求められているのである。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0028】

【特許文献1】特開平6-118651号公報

【特許文献2】特開平10-324748号公報

【特許文献3】特開平11-302382号公報

【特許文献4】特開2002-55456号公報

【特許文献5】特開平9-110938号公報

【特許文献6】米国特許第6506497号明細書

【特許文献7】米国特許第6420088号明細書

40

【特許文献8】特開2002-14474号公報

【特許文献9】特開2001-40293号公報

【特許文献10】特開2002-214777号公報

【特許文献11】特開2007-199653号公報

【特許文献12】特開2002-47430号公報

【特許文献13】特開平11-154638号公報

【特許文献14】特許3504247号

【非特許文献】

【0029】

【非特許文献1】S P I E v o l . 1 9 2 5 (1 9 9 3) p 3 7 7

50

【非特許文献2】SPIE vol. 3333 (1998) p 62

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

【非特許文献4】SPIE vol. 4345 (2001) p 50

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

【非特許文献6】SPIE Vol. 469 p 72 (1984)

【非特許文献7】Glass Carbon Bull. Chem. Soc. JPN. 41 (12) 3023-3024 (1968)

【非特許文献8】(Proc. of Symp. Dry. Process, (2005 10) p 11)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0030】

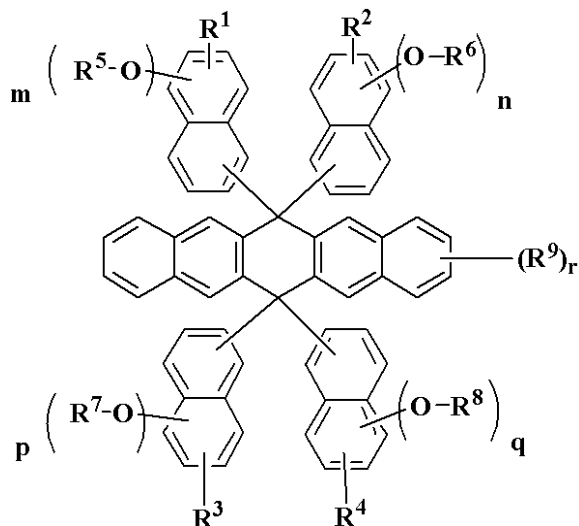
本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、リソグラフィーで用いられる少なくとも3層を有する多層レジスト膜のレジスト下層膜の形成方法であって、反射率を低減でき、エッチング耐性が高く、高い耐熱性、耐溶媒性を有し、特に基板のエッチング中によれの発生がないレジスト下層膜を形成するためのレジスト下層膜形成方法及びこれを用いたパターン形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0031】

上記課題を解決するために、本発明によれば、リソグラフィーで用いられる少なくとも3層を有する多層レジスト膜のレジスト下層膜の形成方法であって、下記一般式(1)で示されるビスナフトール基を有する化合物を含有するレジスト下層膜材料を基板上にコーティングし、該コーティングしたレジスト下層膜材料を300℃を超え、600℃以下の温度で、10秒～600秒間の範囲で熱処理して硬化させることを特徴とするレジスト下層膜形成方法を提供する。

【化1】



(一般式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は同一、又は異種の水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～10のアルケニル基であり、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アシル基、あるいはグリシジル基であり、 R^9 は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルコキシ基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数6～10のアリール基、ハロゲン原子、アミノ基、炭素数1～4のアルキルメチルアミノ基、炭素数6～10のジアリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基であり、 m, n, p, q, r は0～6の整数であり、 $m+n+p+q$ が2～10の整数である。)

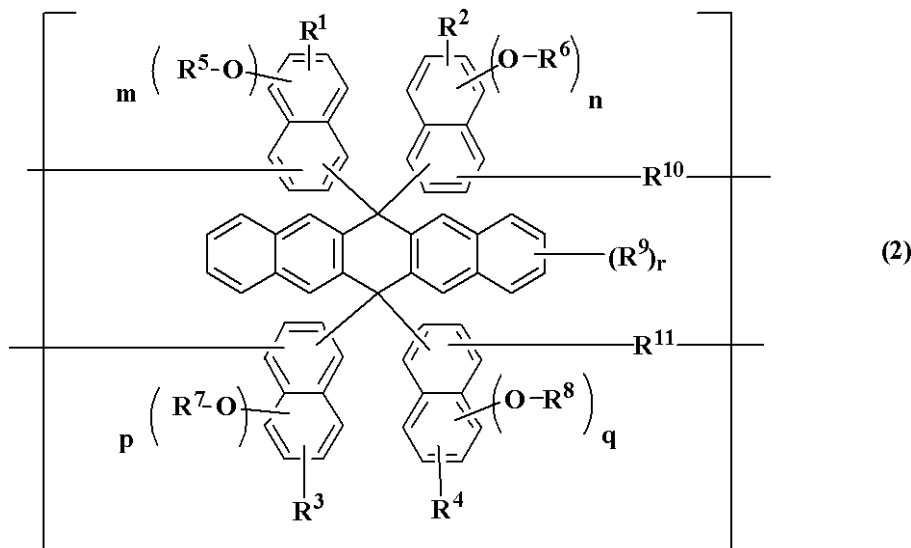
【0032】

上記一般式(1)のような、ペンタセンキノンのカルボニル基をナフトールと反応させて得られるビスナフトール化合物を一種以上含むレジスト下層膜材料を基板上にコーティングし、コーティングしたレジスト下層膜材料を300℃を超え、600℃以下の温度で、10秒～600秒間の範囲で熱処理して硬化させることによって、反射防止膜としての最適なn、k値と埋め込み特性、優れたエッチング耐性、高い耐熱性、耐溶媒性を有し、バーク中のアウトガスの発生を抑制でき、特に基板のエッチング中に倒れやよれが生じないレジスト下層膜を形成することができる。

【0033】

また、リソグラフィーで用いられる少なくとも3層を有する多層レジスト膜のレジスト下層膜の形成方法であって、下記一般式(2)で示される、ビスナフトール基を有する化合物をノボラック化した樹脂を含有するレジスト下層膜材料を基板上にコーティングし、該コーティングしたレジスト下層膜材料を300℃を超え、600℃以下の温度で、10秒～600秒間の範囲で熱処理して硬化させることを特徴とするレジスト下層膜形成方法を提供する。

【化2】



(一般式(2)中、 $R^1 \sim R^4$ は同一、又は異種の水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～10のアルケニル基であり、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アシル基、あるいはグリシジル基であり、 R^9 は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルコキシ基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数6～10のアリール基、ハロゲン原子、アミノ基、炭素数1～4のアルキルメチルアミノ基、炭素数6～10のジアリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基であり、 R^{10} 、 R^{11} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、m、n、p、q、rは0～6の整数であり、 $m+n+p+q$ が2～10の整数である。)

【0034】

上記一般式(2)のような、ペンタセンキノンのカルボニル基をナフトールと反応させて得られるビスナフトール化合物をノボラック化した樹脂を一種以上含むレジスト下層膜材料を基板上にコーティングし、コーティングしたレジスト下層膜材料を300℃を超え、600℃以下の温度で、10秒～600秒間の範囲で熱処理して硬化させることによって、反射防止膜としての最適なn、k値、埋め込み特性、優れたエッチング耐性、高い耐熱性、耐溶媒性を有し、バーク中のアウトガスの発生を抑制し、特に基板のエッチング中に倒れやよれが生じないレジスト下層膜を形成することができる。

【0035】

また、前記レジスト下層膜材料を、スピンコート法で基板上にコーティングすることが

好ましい。このように、前記レジスト下層膜材料を基板上にコーティングする方法として、スピコート法が挙げられる。スピコート法によりレジスト下層膜を形成すると、基板の凹凸を埋め込むことができる。

【0036】

また、前記レジスト下層膜材料が、更に、有機溶剤を含有することが好ましい。また、前記レジスト下層膜材料が、更に、架橋剤及び酸発生剤を含有することが好ましい。

このように、レジスト下層膜材料は、更に有機溶剤を含有することが好ましく、更に、スピコート特性、段差基板の埋め込み特性、膜の剛性や耐溶媒性を上げるために、架橋剤及び酸発生剤を含むことが好ましい。

【0037】

また、リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、基板上に前記下層膜形成方法によりレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜の上に珪素原子を含有するレジスト中間層膜材料を用いてレジスト中間層膜を形成し、該レジスト中間層膜の上にフォトリソ組成物からなるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成して、前記レジスト上層膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で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、得られたレジストパターンをエッチングマスクにして前記レジスト中間層膜をエッチングし、得られたレジスト中間層膜パターンをエッチングマスクにして前記レジスト下層膜をエッチングし、得られたレジスト下層膜パターンをエッチングマスクにして基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法を提供する。

【0038】

このような3層レジスト法を用いたパターン形成方法であれば、基板に微細なパターンを高精度で形成することができる。

【0039】

また、リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、基板上に前記レジスト下層膜形成方法によりレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜の上に珪素酸化膜、珪素窒化膜及び珪素酸化窒化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の上にフォトリソ組成物からなるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成して、前記レジスト上層膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で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、得られたレジストパターン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をエッチングし、得られた無機ハードマスク中間層膜パターンをエッチングマスクにして前記レジスト下層膜をエッチングし、得られたレジスト下層膜パターンをエッチングマスクにして基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法を提供する。

【0040】

このようにレジスト下層膜の上にレジスト中間層膜として無機ハードマスクを形成する際、本発明のレジスト下層膜形成方法を用いると、無機ハードマスク中間膜形成時の高温処理にも耐えうる高い耐熱性を有するレジスト下層膜を形成できる。

【0041】

また、リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、基板上に前記レジスト下層膜形成方法によりレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜の上に珪素酸化膜、珪素窒化膜及び珪素酸化窒化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の上に有機反射防止膜を形成し、該有機反射防止膜の上にフォトリソ組成物からなるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成して、前記レジスト上層膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で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、得られたレジストパターンをエッチングマスクにして前記有機反射防止膜と前記無機ハードマスク中間層膜をエッチングし、得られた無機ハードマスク中間層膜パターンをエッチングマスクにして前記レジスト下層膜をエッチングし、得られたレジスト下層膜パターンをエッチングマスクにして基板をエッチング

して基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法を提供する。

このように、無機ハードマスク中間膜とレジスト上層膜の間に有機反射防止膜を形成することができる。

【0042】

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

このように、無機ハードマスク中間膜をCVD法あるいはALD法により形成することにより、エッチング耐性を高くすることができる。

【0043】

また、前記レジスト上層膜材料が、珪素原子含有ポリマーを含まず、前記レジスト中間層膜をマスクにして行う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主体とするエッチングガスを用いて行うことが好ましい。

このように、無機ハードマスク中間膜パターンをエッチングマスクにしてレジスト下層膜をエッチングする際、珪素原子を含む無機ハードマスクは、酸素ガス又は水素ガスによるエッチング耐性を示すために好ましい。

【発明の効果】

【0044】

以上説明したように、本発明の少なくとも3層を有する多層レジスト膜のレジスト下層膜形成方法を用いることにより、反射防止膜としての最適な n 、 k 値と埋め込み特性、優れたエッチング耐性を有し、高い耐熱性、耐溶媒性を有し、ベーク中のアウトガスの発生を抑制でき、特に 60 nm よりも細い高アスペクトラインにおける基板のエッチング中によれが生じないレジスト下層膜を形成することが可能となる。更に、本発明であるスピコート法を用いて形成されたレジスト下層膜の上にCVD法により無機ハードマスクを形成する際、無機ハードマスク中間層膜形成時の高温処理にも耐えうる高い耐熱性を有するレジスト下層膜を形成できるため、スピコート法で得られたレジスト下層膜とCVD法で得られた無機ハードマスクを組み合わせたパターン形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】3層プロセスの説明図である。

【図2】2層プロセスにおける下層膜屈折率 k 値が0.3固定で、 n 値を1.0～2.0の範囲で変化させた下層膜の膜厚と基板反射率の関係を示すグラフである。

【図3】2層プロセスにおける下層膜屈折率 n 値が1.5固定で、 k 値を0～0.8の範囲で変化させた下層膜の膜厚と基板反射率の関係を示すグラフである。

【図4】3層プロセスにおける下層膜屈折率 n 値が1.5、 k 値が0.6、膜厚 500 nm 固定で、中間層の n 値が1.5、 k 値を0～0.3、膜厚を0～ 400 nm の範囲で変化させたときの基板反射率の関係を示すグラフである。

【図5】3層プロセスにおける下層膜屈折率 n 値が1.5、 k 値が0.2、中間層の n 値が1.5、 k 値を0.1固定で下層と中間層の膜厚を変化させたときの基板反射率の関係を示すグラフである。

【図6】3層プロセスにおける下層膜屈折率 n 値が1.5、 k 値が0.6、中間層の n 値が1.5、 k 値を0.1固定で下層と中間層の膜厚を変化させたときの基板反射率の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0046】

以下、本発明についてより具体的に説明する。

前述のように、少なくとも3層を有する多層レジスト膜のレジスト下層膜の形成方法として、優れた反射防止膜機能とエッチング耐性、耐熱性、耐溶媒性、埋め込み特性を有し、ベーク中のアウトガスを抑制し、特に基板のエッチング中によれが生じないレジスト下層膜の形成方法が必要視されていた。

【0047】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記一般式（１）に示されるペンタセンキノンのカルボニル基をナフトールと反応させて得られるビスナフトール基を有する化合物、及び、下記一般式（２）に示されるペンタセンキノンのカルボニル基をナフトールと反応させて得られるビスナフトール基を有する化合物をノボラック化した樹脂は、耐熱性が非常に高いことを見出し、 300°C を超える高温でベークをすると熱分解を起こさずに溶媒等の蒸発が促進される性質を持ち、透明性が高く、エッチング耐性に優れ、特にエッチング後の微細パターンのよれ防止効果に優れ、３層レジスト法用レジスト下層膜として有望な材料であることを見出した。

【0048】

即ち、本発明の３層プロセス用レジスト下層膜形成方法で用いるレジスト下層膜材料として、特に波長 300nm 以下の高エネルギー線、具体的には 248nm 、 193nm 、 157nm のエキシマレーザー、 $3\sim 20\text{nm}$ の軟X線、電子ビーム、X線を用いたリソグラフィーにおけるエッチング耐性に優れる、透明性が高い、

（Ａ）下記一般式（１）に示される、ペンタセンキノンのカルボニル基をナフトールと反応させて得られるビスナフトール基を有する化合物、又は下記一般式（２）に示されるビスナフトール基を有する化合物をノボラック化したノボラック樹脂を必須成分とし、

（Ｂ）有機溶剤、
を含むものであるが、スピコート特性、段差基板の埋め込み特性、膜の剛性や耐溶媒性を上げるために

（Ｃ）ベースポリマー

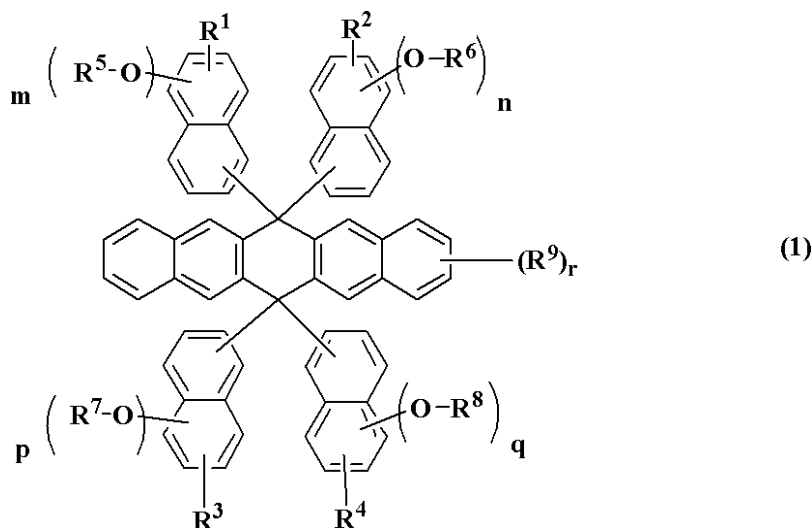
（Ｄ）架橋剤、

（Ｅ）酸発生剤

を加えても良い。

【0049】

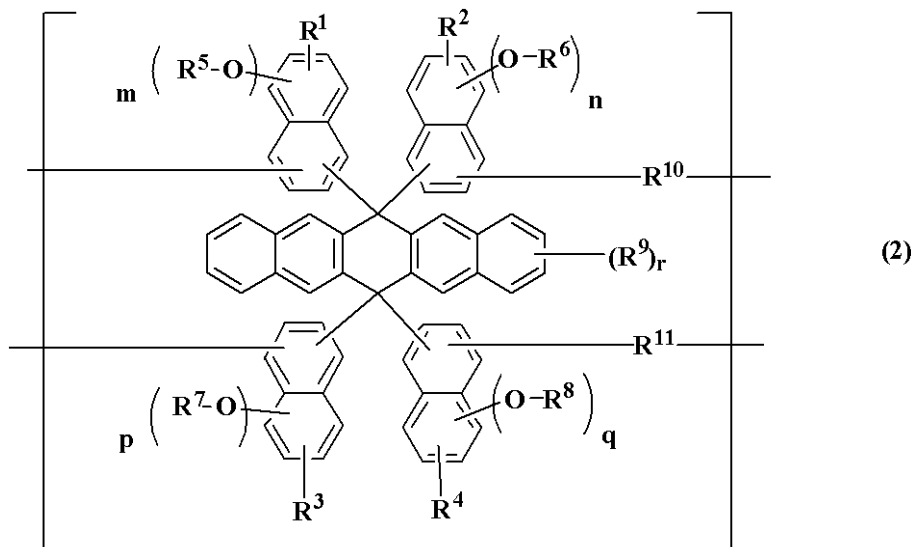
【化３】



（一般式（１）中、 $R^1\sim R^4$ は同一、又は異種の水素原子、炭素数 $1\sim 10$ の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、炭素数 $6\sim 10$ のアリール基、炭素数 $2\sim 10$ のアルケニル基であり、 $R^5\sim R^8$ はそれぞれ水素原子、炭素数 $1\sim 6$ の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アシル基、あるいはグリシジル基であり、 R^9 は水素原子、炭素数 $1\sim 10$ の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルコキシ基、炭素数 $2\sim 10$ のアルケニル基、炭素数 $6\sim 10$ のアリール基、ハロゲン原子、アミノ基、炭素数 $1\sim 4$ のアルキルメチルアミノ基、炭素数 $6\sim 10$ のジアリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基であり、 m 、 n 、 p 、 q 、 r は $0\sim 6$ の整数であり、 $m+n+p+q$ が $2\sim 10$ の整数である。）

【0050】

【化 4】



(一般式(2)中、 $R^1 \sim R^4$ は同一、又は異種の水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数2～10のアルケニル基であり、 $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アシル基、あるいはグリシジル基であり、 R^9 は水素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルコキシ基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数6～10のアリール基、ハロゲン原子、アミノ基、炭素数1～4のアルキルメチルアミノ基、炭素数6～10のジアリールアミノ基、シアノ基、ニトロ基であり、 R^{10} 、 R^{11} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、 m 、 n 、 p 、 q 、 r は0～6の整数であり、 $m+n+p+q$ が2～10の整数である。)

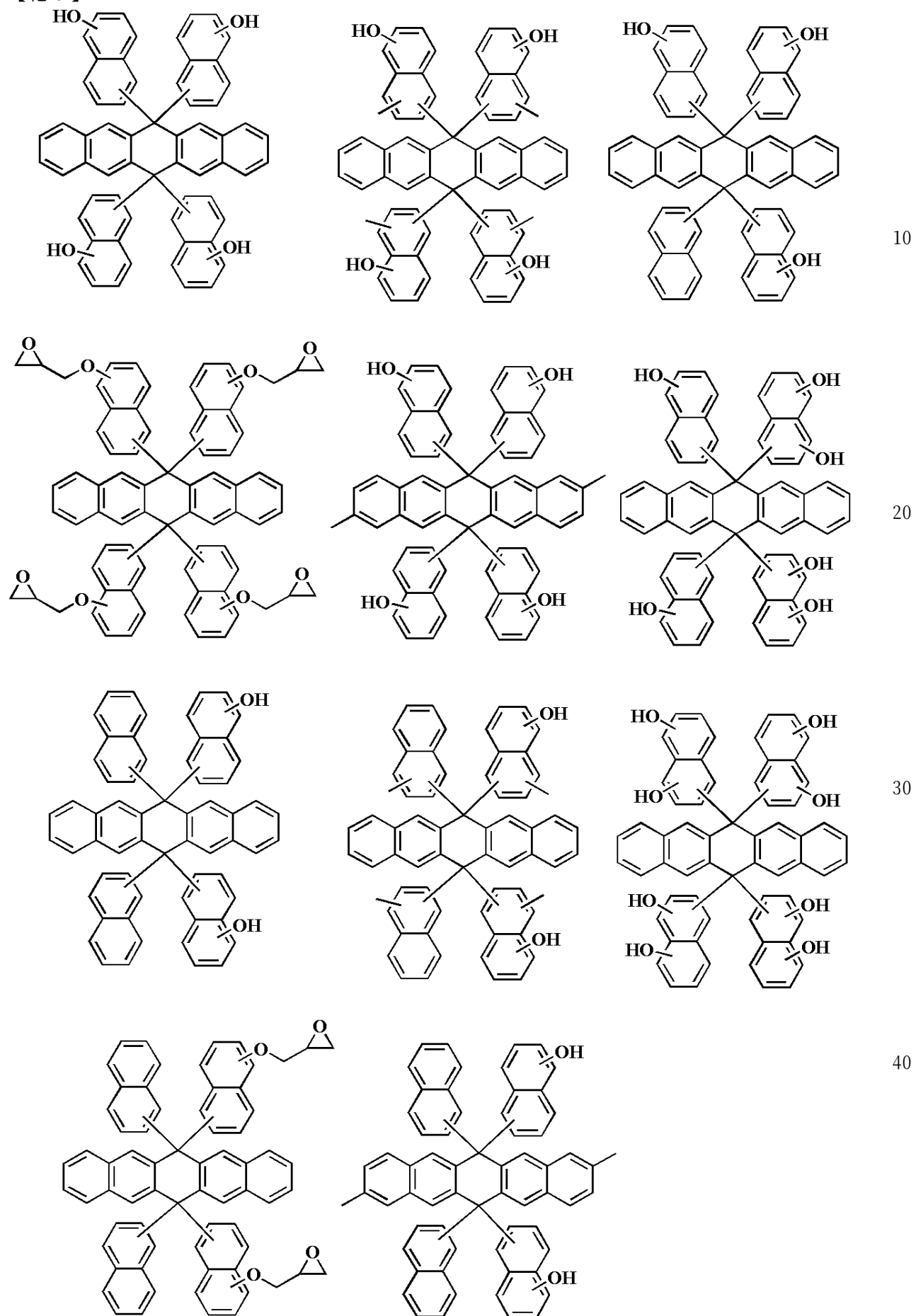
【0051】

ペンタセンキノンのカルボニル基をナフトールと反応させて得られるビスナフトール化合物は、4級炭素有し、また炭素の割合が90%前後の高い値であるために非常に高い耐熱性を有する。レジスト下層膜上にCVD法等で珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素窒化酸化膜等のハードマスクを形成する場合、特に窒化膜系の膜に於いては300℃以上の高温が必要であり、レジスト下層膜としても高耐熱性が要求される。また、ペンタセンキノンのカルボニル基をナフトールと反応させて得られるビスナフトール化合物は、ベンゼン環の縮合炭化水素であるために吸収シフトによって波長193nmにおける吸収が比較的小さく、3層プロセスを用いたときに特に100nm以上の膜厚で良好な反射防止効果が期待される。また、ペンタセンキノンのビスナフトール化合物は、通常のm-クレゾールノボラック樹脂よりも、基板加工に用いられる CF_4/CHF_3 ガス及び Cl_2/BCl_3 系ガスエッチングに対するエッチング耐性が高く、芳香族の数が増えた分だけ水素原子が減ってエッチング耐性、とりわけエッチング中のパターンよれの発生を抑えることができる。更に300℃を越える温度でベークをすることによって、さらに高いエッチング耐性、耐溶媒性を有し、基板エッチング中のパターンよれの発生を抑えることができる。

【0052】

一般式(1)に示されるビスナフトール基を有する化合物としては、具体的には下記に例示される。

【化 5】



【 0 0 5 3 】

カルボニル基を有する化合物をナフトールと反応させてビスナフトール基を有する化合物を合成する方法が特開2007-99741号に示されている。ここではフルオレノンとナフトールを酸触媒の存在下で反応させてフルオレンビスナフトールを合成する方法が示されている。

ペンタセンキノンのカルボニル基をナフトール類と反応させて(1)で示されるビスナフトール基を有する化合物を合成する方法も同様の方法を適用させることが出来る。

上記化合物のうち、 $R^5 \sim R^8$ がHのビスナフトール化合物は、ナフトールと対応するペンタセンキノンを常法に従って反応させることによって得ることが出来、 $R^5 \sim R^8$ がグリシジル基のものは、上記方法によって得られたビスナフトール化合物の水酸基を常法に従ってグリシジル化することによって得ることが出来る。

10

【0054】

ナフトール類としては、1-ナフトール、2-ナフトール、2-メチル-1-ナフトール、4-メトキシ-1-ナフトール、7-メトキシ-2-ナフトール及び1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン等のジヒドロキシナフタレン、1, 2, 4-トリヒドロキシナフタレン、1, 3, 8-トリヒドロキシナフタレン等のトリヒドロキシナフタレンが挙げられる。これらのナフトール類は単独又は2種以上を組み合わせても良い。

【0055】

本発明のレジスト下層膜形成方法で用いられる一般式(1)で示されるビスナフトール基を有する化合物は、6個のナフタレン環で構成され、波長193nmにおいて適度な吸収を持つために反射防止膜としての効果が高い。また、ナフタレン環同士が4級炭素で結合する特異な構造を有しており、耐熱性とエッチング耐性が高い。

20

【0056】

本発明のレジスト下層膜形成方法においては、レジスト下層膜材料の成分(A)として、(2)で示されるような、ビスナフトール基を有する化合物をアルデヒド類との縮合反応によってノボラック化した樹脂も用いることができる。

ここで用いられるアルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -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、1-ナフタアルデヒド、2-ナフタアルデヒド、フルフラール等を挙げる事ができる。また、これらのうち、特にホルムアルデヒドを好適に用いることができる。

30

これらのアルデヒド類は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

上記アルデヒド類の使用量は、ビスナフトール化合物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。

40

【0057】

ビスナフトール類とアルデヒド類の縮合反応に触媒を用いることもできる。具体的には塩酸、硝酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸、メタンスルホン酸、カンファースルホン酸、トシル酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の酸性触媒を挙げる事ができる。

これらの酸性触媒の使用量は、ビスナフトール化合物1モルに対して $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルである。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、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、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、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネンなどの非共役2重結合を有する化合物との共重合反応の場合は、必ずしもアルデヒド類は必要ない。

50

【0058】

重縮合における反応溶媒として水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン又はこれらの混合溶媒を用いることができる。

これらの溶媒は、反応原料100質量部に対して0～2,000質量部の範囲である。反応温度は、反応原料の反応性に応じて適宜選択することができるが、通常10～200℃の範囲である。

【0059】

重縮合反応方法としては、ビスナフトール化合物、アルデヒド類、触媒を一括で仕込む方法や、触媒存在下ビスナフトール化合物、アルデヒド類を滴下していく方法がある。

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

上記一般式(1)に示されるビスナフトール化合物を単独で重合してもよいが、他のフェノール類を共重合してもよい。

【0060】

共重合可能なフェノール類は、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、2-*t*-ブチルフェノール、3-*t*-ブチルフェノール、4-*t*-ブチルフェノール、2-フェニルフェノール、3-フェニルフェノール、4-フェニルフェノール、3,5-ジフェニルフェノール、2-ナフチルフェノール、3-ナフチルフェノール、4-ナフチルフェノール、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-*t*-ブチルカテコール、2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、2-プロピルフェノール、3-プロピルフェノール、4-プロピルフェノール、2-イソプロピルフェノール、3-イソプロピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、2-メトキシ-5-メチルフェノール、2-*t*-ブチル-5-メチルフェノール、ピロガロール、チモール、イソチモール等を挙げることができる。

【0061】

その他、共重合可能なモノマーを共重合させることができ、具体的には1-ナフトール、2-ナフトール、2-メチル-1-ナフトール、4-メトキシ-1-ナフトール、7-メトキシ-2-ナフトール及び1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン等のジヒドロキシナフタレン、3-ヒドロキシ-ナフタレン-2-カルボン酸メチル、4-トリチルフェノール、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、ジヒドロキシアントラセン、トリヒドロキシアントラセン、ヒドロキシピレン、アセナフチレン、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、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、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネンなどが挙げられ、これらのものを加えた3元以上の共重合体であっても構わない。

【0062】

ノボラック樹脂のポリスチレン換算の分子量は、重量平均分子量(Mw)が1,000～30,000、特に2,000～20,000であることが好ましい。分子量分布は1.2～7の範囲内が好ましく用いられるが、モノマー成分、オリゴマー成分又は分子量(Mw)1,000以下の低分子量体をカットして分子量分布を狭くした方が架橋効率が高くなり、またベーク中の揮発成分を抑えることによりベークカップ周辺の汚染を防ぐことができる。

【0063】

次に、ビスナフトール基を有する化合物あるいはこれをノボラック化した樹脂のヒドロ

10

20

30

40

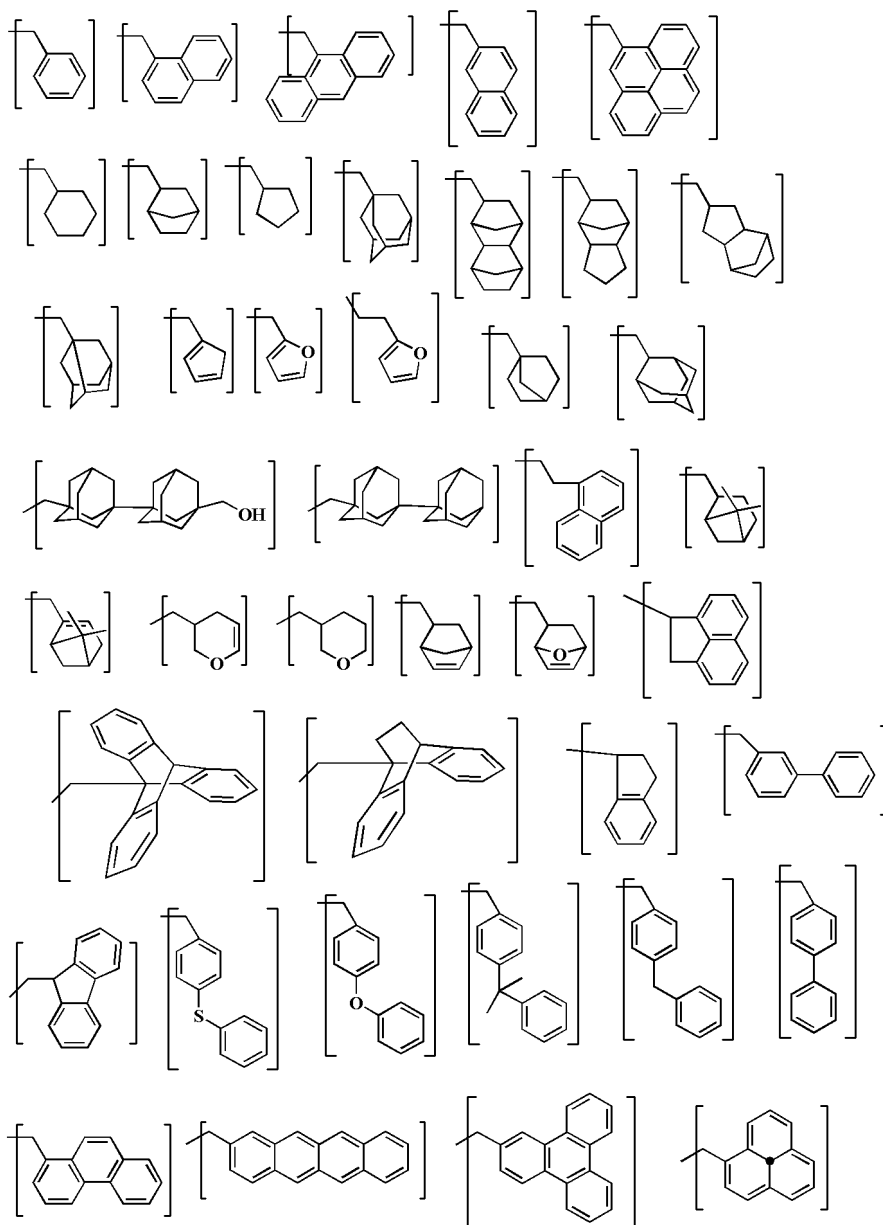
50

キシ基のオルソ位に縮合芳香族、あるいは脂環族の置換基を導入することができる。

ここで導入可能な置換基は、具体的には下記に挙げることができる。

【0064】

【化6】



10

20

30

【0065】

これらの中で248nm露光用には、多環芳香族基、例えばアントラセンメチル基、ピレンメチル基が最も好ましく用いられる。193nmでの透明性向上のためには脂環構造を持つものや、ナフタレン構造を持つものが好ましく用いられる。一方、波長157nmにおいてベンゼン環は透明性が向上するウィンドウがあるため、吸収波長をずらして吸収を上げてやる必要がある。フラン環はベンゼン環よりも吸収が短波長化して157nmの吸収が若干向上するが、効果は小さい。ナフタレン環やアントラセン環、ピレン環は吸収波長が長波長化することによって吸収が増大し、これらの芳香族環はエッチング耐性も向上する効果もあり、好ましく用いられる。

40

【0066】

上記置換基の導入方法としては、重合後のポリマーに、上記置換基の結合位置がヒドロキシ基になっているアルコールを酸触媒存在下ナフトールのヒドロキシ基のオルソ位又はパラ位に導入する方法が挙げられる。酸触媒は、塩酸、硝酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸、メタンスルホン酸、n-ブタンスルホン酸、カンファースルホン酸、トシル酸、トリ

50

フルオロメタンスルホン酸等の酸性触媒を用いることができる。これらの酸性触媒の使用量は、フェノール類 1 モルに対して $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルである。置換基の導入量は、ナフトールのヒドロキシ基 1 モルに対して 0 ～ 0.8 モルの範囲である。

【0067】

本発明で用いられる一般式 (1) 又は (2) で示されるビスナフトール基を有する化合物をノボラック化した樹脂の 193 nm における透明性を向上させるために、水素添加を行うことができる。好ましい水素添加の割合は、芳香族基の 80 モル%以下、特に 60 モル%以下である。

【0068】

更に、他のポリマーや化合物とブレンドすることもできる。ブレンド用化合物又はブレンド用ポリマーとしては、前記一般式 (1) の化合物又は一般式 (2) のノボラック樹脂と混合し、スピンコーティングの成膜性や、段差基板での埋め込み特性を向上させる役割を持つ。また、炭素密度が高くエッチング耐性の高い材料が選ばれる。

このような材料とは、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、4,4'- (9H-フルオレン-9-イリデン) ビスフェノール、2,2'-ジメチル-4,4'- (9H-フルオレン-9-イリデン) ビスフェノール、2,2'-ジアリル-4,4'- (9H-フルオレン-9-イリデン) ビスフェノール、2,2'-ジフルオロ-4,4'- (9H-フルオレン-9-イリデン) ビスフェノール、2,2'-ジフェニル-4,4'- (9H-フルオレン-9-イリデン) ビスフェノール、2,2'-ジメトキシ-4,4'- (9H-フルオレン-9-イリデン) ビスフェノール、2,3,2',3'-テトラヒドロ- (1,1')-スピロビインデン-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')-スピロビインデン-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')-スピロビインデン-6,6'-ジオール、2,3,2',3'-テトラヒドロ- (1,1')-スピロビインデン-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')-スピロビインデン-6,6'-ジオール、1-ナフトール、2-ナフトール、2-メチル-1-ナフトール、4-メトキシ-1-ナフトール、7-メトキシ-2-ナフトール及び1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン等のジヒドロキシナフタレン、3-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸メチル、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ピフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4-ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、5-ビニルノルボルナ-2-エン、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネンなどのノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリスチレン、ポリビニルナフタレン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルカルバゾール、ポリインデン、ポリアセナフチレン、ポリノルボルネン、ポリシクロデセン、ポリテトラシクロデセン、ポリノルトリシクレン、ポリ (メタ) アクリレートおよびこれらの共重合体が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0069】

また、特開2004-205658号記載のノルトリシクレン共重合体、同2004-205676号記載の水素添加ナフトールノボラック樹脂、同2004-205685記載のナフトールジシクロペンタジエン共重合体、同2004-354554、同2005-10431号記載のフェノールジシクロペンタジエン共重合体、同2005-128509に記載されるフルオレンビルフェノールノボラック、同2005-250434記載のアセナフチレン共重合、同2006-53543記載のインデン共重合体、同2006-227391記載のフェノール基を有するフラーレン、同2006-259249、同2006-293298、同2007-316282記載のビスフェノール化合物およびこのノボラック樹脂、同2006-259482記載のジビスフェノール化合物およびこのノボラック樹脂、同2006-285095記載のアダマンタンフェノール化合物のノボラック樹脂、同2007-171895記載のヒドロキシビニルナフタレン共重合体、同2007-199653記載のビスナフトール化合物およびこのノボラック樹脂、同2008-26600記載のROMP、同2008-96684記載のトリシクロペンタジエン共重合体に示される樹脂化合物、同2006-227391、同2008-158002記載のフラーレン類樹脂化合物をブレンドすることもできる。

10

【0070】

上記ブレンド用化合物又はブレンド用ポリマーの配合量は、一般式(1)又は(2)に示される化合物100重量部に対して0~1000重量部、好ましくは0~500重量部である。

20

【0071】

本発明のレジスト下層膜形成方法に用いるレジスト下層膜材料のノボラック樹脂(2)に対して、縮合に用いる化合物(モノマー成分)の(1)を添加することもできる。モノマー成分の添加は光学定数を変えずに埋め込み特性を向上させるメリットがある。添加量はノボラック樹脂100重量部に対して0~1000重量部、好ましくは0~500重量部であり、埋め込み特性を観察しながら適宜添加量を調整することができる。従来のレジスト下層膜材料の場合、モノマー成分の添加量が多すぎるとベーク中にアウトガスとなってパーティクルが発生してベーク炉を汚染してしまうことがあるため、埋め込み特性を確保できる最小限の添加量にとどめておく必要があった。一方、本発明のレジスト下層膜形成方法に用いるビスナフトール基を有する化合物(1)は、分子内に4つのナフトール基を有する。ナフトール基は架橋に関与するため、多くのナフトール基を有することは、架橋後に硬度の高い下層膜を形成できるだけでなく、架橋のスピードが早いためにアウトガスが発生しにくい。

30

【0072】

反射防止膜機能を含むレジスト下層膜に要求される性能の一つとして、レジスト下層膜の上に形成される、珪素を含有するレジスト中間層およびレジスト上層膜とのインターミキシングがないこと、レジスト上層膜及びレジスト中間層膜への低分子成分の拡散がないことが挙げられる(Proc. SPIE Vol. 2195, p225-229(1994))。これらを防止するために、一般的に反射防止膜のスピンコート後のベークで熱架橋するという方法が採られている。そのため、反射防止膜材料の成分として架橋剤を添加する場合、ポリマーに架橋性の置換基を導入する方法が採られることがある。架橋剤を特に添加していない場合でも、(2)のビスナフトール基を有する化合物をノボラック化した樹脂の場合は、300℃を超える加熱によって後述の反応機構によって架橋させることが出来る。

40

【0073】

本発明のレジスト下層膜形成方法に用いられる(1)のビスナフトール基を有する化合物及び(2)のビスナフトール基を有する化合物をノボラック化した樹脂は、耐熱性が非常に高いため、これを300℃を超える高温でベークしても熱分解が殆ど起きない。本発明者は、更にこの化合物及びそのノボラック樹脂は、300℃を超える高温ベークによって、溶媒等の蒸発が促進され、膜の炭素密度、緻密性が高くなる性質を持ち、エッチング

50

耐性が向上することを見出した。また、300℃を超えるベークによって、高い耐溶媒性を有し、基板のエッチング中に発生するよれを防止できることを見出した。耐熱性の低い材料を300℃を超える高温でベークした場合は熱分解が起きるために必ずしも炭素密度が高くなるとは限らず、むしろ劣化する場合もある。

【0074】

本発明で使用可能な架橋剤は、特開2007-199653号公報中の(0055)～(0060)段落に記載されている材料を添加することができる。

【0075】

本発明においては、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、光照射によって酸を発生するものがあるが、いずれのものも添加することができる。具体的には、特開2007-199653号公報中の(0061)～(0085)段落に記載されている材料を添加することができる。

10

【0076】

更に、本発明のレジスト下層膜形成方法に用いるレジスト下層膜材料には、保存安定性を向上させるための塩基性化合物を配合することができる。塩基性化合物としては、酸発生剤より微量に発生した酸が架橋反応を進行させるのを防ぐための、酸に対するクエンチャーの役割を果たす。

このような塩基性化合物としては、具体的には特開2007-199653号公報中の(0086)～(0090)段落に記載されている材料を添加することができる。

20

【0077】

本発明のレジスト下層膜形成方法に用いるレジスト下層膜材料において使用可能な有機溶剤としては、前記のベースポリマー、酸発生剤、架橋剤、その他添加剤等が溶解するものであれば特に制限はない。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。

【0078】

本発明のパターン形成方法に用いる下層膜形成材料においてスピンコーティングにおける塗布性を向上させるために界面活性剤を添加することもできる。界面活性剤は、特開2008-111103号公報中の(0165)～(0166)記載のものを用いることができる。

30

【0079】

本発明のレジスト下層膜形成方法では、上記のレジスト下層膜材料を、フォトリソと同様にスピンコート法などで被加工基板上にコーティングする。スピンコート法などを用いることで、良好な埋め込み特性を得ることができる。スピンコート後、溶媒を蒸発し、レジスト上層膜やレジスト中間層膜とのミキシング防止のため、架橋反応を促進させるためにベークを行う。ベークは300℃を超え、600℃以下の範囲で行い、10～600秒、好ましくは10～300秒の範囲で行う。ベーク温度は、より好ましくは350℃以上500℃以下である。デバイスダメージやウェハーの変形への影響を考えると、リソグラフィのウェハープロセスでの加熱できる温度の上限は600℃以下、好ましくは500℃以下である。

40

【0080】

前述のSPIE Vol. 469 p72 (1984)に記載されるように、ノボラック樹脂は、加熱によってフェノキシラジカルが生じ、ノボラック結合のメチレン基が活性化されてメチレン基同士が結合し架橋する。この反応はラジカルの反応なので、脱離する分子が生じないために、本発明の一般式(1)及び(2)のような耐熱性が高い材料であれば架橋による膜収縮は起こらない。

【0081】

ベーク中の雰囲気としては空気中でも構わないが、酸素を低減させるためにN₂、Ar、He等の不活性ガスを封入しておくことは、レジスト下層膜の酸化を防止するために好ましい。酸化を防止するためには酸素濃度をコントロールする必要があり、好ましくは1

50

000ppm以下、より好ましくは100ppm以下である。ベーク中のレジスト下層膜の酸化を防止すると、吸収が増大したりエッチング耐性が低下したりすることがないため好ましい。

【0082】

なお、このレジスト下層膜の厚さは適宜選定されるが、30～20,000nm、特に50～15,000nmとすることが好ましい。レジスト下層膜を作製した後、3層プロセスの場合はその上に珪素を含有するレジスト中間層膜、珪素を含まないレジスト上層膜（単層レジスト膜）を形成することができる。

【0083】

本発明のパターン形成方法は、上記一般式（1）で表されるビスナフトール基を有する化合物又は、上記一般式（2）で表されるビスナフトール基を有する化合物をノボラック化した樹脂を含有するレジスト下層膜材料を基板上にコーティングしてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜の上にレジスト中間層膜を介してフォトリソグロウ組成物のレジスト上層膜を形成し、このレジスト上層膜の所用領域に放射線等を照射し、現像液で現像してレジストパターンを形成し、得られたレジストパターンをマスクにしてレジスト中間層膜をエッチングし、得られたレジスト中間層パターンをマスクにしてレジスト下層膜をエッチングし、得られたレジスト下層膜パターンをマスクにして基板を加工するものである。

10

【0084】

レジスト下層膜の上に無機ハードマスク中間層膜を形成する場合は、CVD法やALD法等で、珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素酸化窒化膜（SiON膜）が形成される。窒化膜の形成方法としては、特開2002-334869号公報、WO2004/066377に記載されている。無機ハードマスクの膜厚は5～200nm、好ましくは10～100nmであり、中でも反射防止膜としての効果が高いSiON膜が最も好ましく用いられる。SiON膜を形成する時の基板温度は300～500℃となるために、下層膜として300～500℃の温度に耐える必要がある。本発明で用いる一般式（1）で示されるビスナフトール基を有する化合物及び（2）で示されるビスナフトール基を有する化合物をノボラック化した樹脂を含有するレジスト下層膜材料は、高い耐熱性を有しており300℃～500℃の高温に耐えることができるため、CVD法あるいはALD法で形成された無機ハードマスクと、スピコート法で形成されたレジスト下層膜の組み合わせが可能である。

20

30

【0085】

このようなレジスト中間層膜の上にレジスト上層膜としてフォトリソグロウ膜を形成しても良いが、レジスト中間層膜の上に有機反射防止膜（BARC）をスピコートで形成して、その上にフォトリソグロウ膜を形成しても良い。レジスト中間層膜としてSiON膜を用いた場合、SiON膜とBARC膜の2層の反射防止膜によって1.0を超える高NAの液浸露光に於いても反射を抑えることが可能となる。BARCを形成するもう一つのメリットとしては、SiON直上でのフォトリソグロウパターンの裾引きを低減させる効果があることである。

【0086】

3層プロセスの珪素含有レジスト中間層膜としてはポリシルセスキオキサンベースの中間層も好ましく用いられる。レジスト中間層膜に反射防止膜として効果を持たせることによって、反射を抑えることができる。具体的には特開2004-310019号、同2005-15779号、同2005-18054号、同2005-352104号、同2007-65161号、同2007-163846号、同2007-226170号、同2007-226204号に示されるシルセスキオキサンベースの珪素化合物を含む材料が挙げられる。

40

【0087】

特に193nm露光用としては、レジスト下層膜として芳香族基を多く含み基板エッチング耐性が高い材料を用いると、k値が高くなり、基板反射が高くなるが、レジスト中間

50

層膜で反射を抑えることによって基板反射を0.5%以下にすることができる。

【0088】

反射防止効果があるレジスト中間層膜としては、248nm、157nm露光用としてはアントラセン、193nm露光用としてはフェニル基又は珪素-珪素結合を有する吸光基をペンダントし、酸あるいは熱で架橋するポリシルセスキオキサンが好ましく用いられる。

【0089】

CVD法よりもスピコート法による珪素含有レジスト中間層膜の形成の方が簡便でコスト的なメリットがある。

【0090】

3層レジスト膜におけるレジスト上層膜は、ポジ型でもネガ型でもどちらでもよく、通常用いられているフォトレジスト組成物と同じものを用いることができる。上記フォトレジスト組成物によりレジスト上層膜を形成する場合、上記レジスト下層膜を形成する場合と同様に、スピコート法が好ましく用いられる。フォトレジスト組成物をスピコート後、プリバークを行うが、60～180℃で10～300秒の範囲が好ましい。その後常法に従い、露光を行い、ポストエクスポージャーバーク（PEB）、現像を行い、レジストパターンを得る。なお、レジスト上層膜の厚さは特に制限されないが、30～500nm、特に50～400nmが好ましい。

また、露光光としては、波長300nm以下の高エネルギー線、具体的には248nm、193nm、157nmのエキシマレーザー、3～20nmの軟X線、電子ビーム、X線等を挙げることができる。

【0091】

次に、得られたレジストパターンをマスクにしてエッチングを行う。3層プロセスにおけるレジスト中間層膜、特に無機ハードマスクのエッチングは、フロン系のガスを用いてレジストパターンをマスクにして行う。次いでレジスト中間層膜パターン、特に無機ハードマスクパターンをマスクにして酸素ガス又は水素ガスを用いてレジスト下層膜のエッチング加工を行う。

【0092】

次の被加工基板のエッチングも、常法によって行うことができ、例えば基板がSiO₂、SiN、シリカ系低誘電率絶縁膜であればフロン系ガスを主体としたエッチング、p-SiやAl、Wでは塩素系、臭素系ガスを主体としたエッチングを行う。基板加工をフロン系ガスでエッチングした場合、3層プロセスの珪素含有中間層は基板加工と同時に剥離される。塩素系、臭素系ガスで基板をエッチングした場合は、珪素含有中間層の剥離は基板加工後にフロン系ガスによるドライエッチング剥離を別途行う必要がある。

【0093】

本発明のレジスト下層膜形成方法で形成したレジスト下層膜は、これら被加工基板のエッチング耐性に優れる特徴がある。

なお、被加工基板としては、被加工層が基板上に成膜される。基板としては、特に限定されるものではなく、Si、α-Si、p-Si、SiO₂、SiN、SiON、W、TiN、Al等で被加工層と異なる材質のものが用いられる。被加工層としては、Si、SiO₂、SiON、SiN、p-Si、α-Si、W、W-Si、Al、Cu、Al-Si等種々のLow-k膜及びそのストッパー膜が用いられ、通常50～10,000nm、特に100～5,000nm厚さに形成し得る。

【0094】

3層プロセスの一例について図1を用いて具体的に示すと下記の通りである。

【0095】

3層プロセスの場合、図1(A)に示したように、基板1の上に積層された被加工層2上に本発明によりレジスト下層膜3を形成した後、レジスト中間層膜4を形成し、その上にレジスト上層膜5を形成する。

【0096】

次いで、図1（B）に示したように、レジスト上層膜の所用部分6を露光し、PEB及び現像を行ってレジストパターン5aを形成する（図1（C））。この得られたレジストパターン5aをマスクとし、CF系ガスを用いてレジスト中間層膜4をエッチング加工してレジスト中間層膜パターン4aを形成する（図1（D））。レジストパターン5aを除去後、この得られたレジスト中間層膜パターン4aをマスクとしてレジスト下層膜3を酸素プラズマエッチングし、レジスト下層膜パターン3aを形成する（図1（E））。更にレジスト中間層膜パターン4aを除去後、レジスト下層膜パターン3aをマスクに被加工層2をエッチング加工して、基板にパターン2aを形成するものである（図1（F））。

無機ハードマスク中間膜を用いる場合、レジスト中間層膜4が無機ハードマスク中間膜であり、BARCを敷く場合はレジスト中間層膜4とレジスト上層膜5との間にBARC層を設ける。BARCのエッチングはレジスト中間層膜4のエッチングに先立って連続して行われる場合もあるし、BARCだけのエッチングを行ってからエッチング装置を変えるなどしてレジスト中間層膜4のエッチングを行うこともできる。

【0097】

なお、分子量の測定法は具体的に下記の方法により行った。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）を求め、分散度（Mw/Mn）を求めた。

【実施例】

【0098】

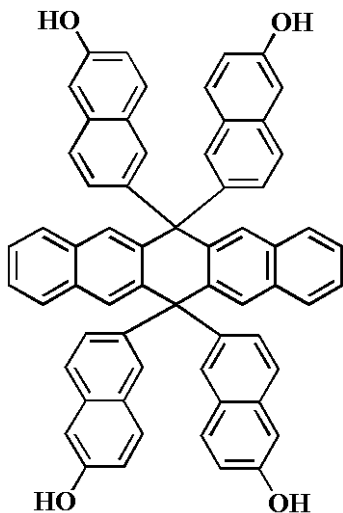
以下、実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの記載によって限定されるものではない。

【0099】

（化合物合成例）ビスナフトール1

1Lのフラスコに6，13-ペンタセンキノン30.8g、2-ナフトール144g、β-メルカプトプロピオン酸4g、トルエン500gを混合し、98%硫酸10gを滴下し、80℃で10時間攪拌する事によって反応を行った。得られた反応液にトルエン100g、水30g加えて、10%水溶液のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドをPHが7になるまで加えた後、水洗分液を5回繰り返した後、水層を除去し、ビスナフトール1を得た。¹H-NMR分析により構造特定を行った。合成したビスナフトール1を下記に示す。

【化7】



ビスナフトール1

【0100】

（ポリマー合成例1）ポリマー1

1Lのフラスコにビスナフトール1の271g、37%ホルマリン水溶液75g、シュ

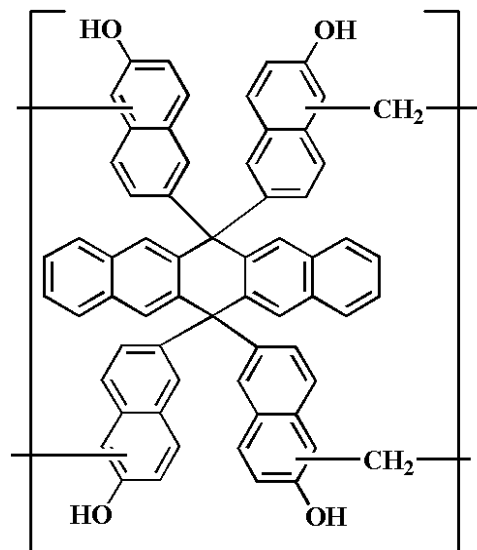
ウ酸 5 g、ジオキサン 200 g を加え、攪拌しながら 100 °C で 24 時間攪拌させた。反応後メチルイソブチルケトン 500 ml に溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去し、溶媒を減圧除去し、150 °C、2 mmHg まで減圧し、水分、未反応モノマーを除き下記に示すポリマー 1 を得た。

GPC により分子量 (Mw)、分散度 (Mw/Mn) を求め、¹H-NMR 分析によりポリマー中の比率を以下のように求めた。

ポリマー 1 Mw 5,500、Mw/Mn 4.90

【0101】

【化 8】



ポリマー 1

【0102】

(ポリマー合成例 2) ポリマー 2

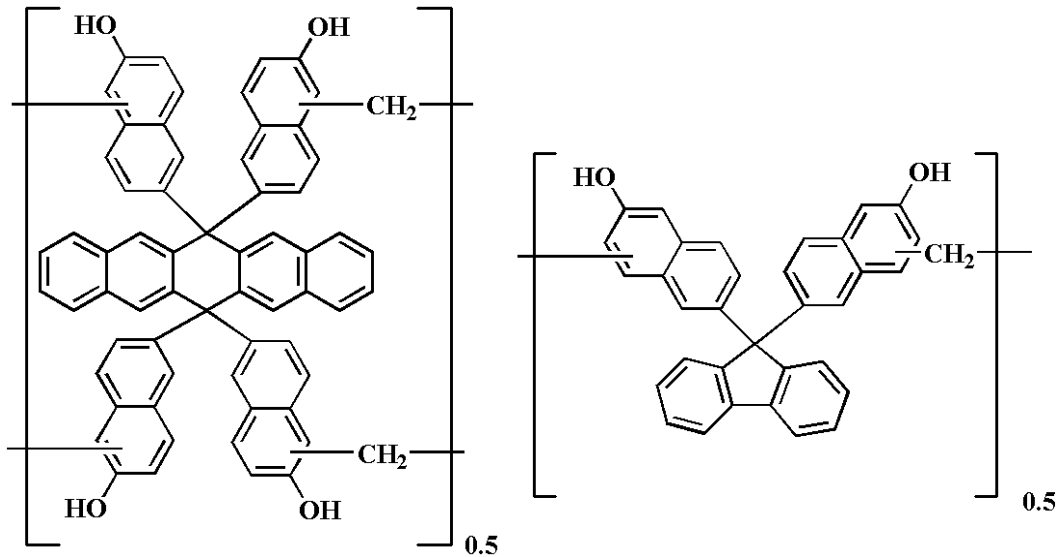
1L のフラスコにビスナフトール 1 の 271 g、フルオレンビスナフトール 144 g、37%ホルマリン水溶液 75 g、シュウ酸 5 g、ジオキサン 200 g を加え、攪拌しながら 100 °C で 24 時間攪拌させた。反応後メチルイソブチルケトン 500 ml に溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去し、溶媒を減圧除去し、150 °C、2 mmHg まで減圧し、水分、未反応モノマーを除き下記に示すポリマー 2 を得た。

GPC により分子量 (Mw)、分散度 (Mw/Mn) を求め、¹H-NMR 分析によりポリマー中の比率を以下のように求めた。

ポリマー 2 Mw 5,700、Mw/Mn 5.10

【0103】

【化 9】



10

ポリマー 2

【0104】

(ポリマー合成例 3) ポリマー 3

20

1Lのフラスコにビスナフトール 1 を 271 g、ベンゾ [b] フルオレンビスナフトール 160 g、37%ホルマリン水溶液 75 g、シュウ酸 5 g、ジオキサン 200 g を加え、攪拌しながら 100℃ で 24 時間攪拌させた。反応後メチルイソブチルケトン 500 ml に溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去し、溶媒を減圧除去し、150℃、2 mmHg まで減圧し、水分、未反応モノマーを除き下記に示すポリマー 3 を得た。

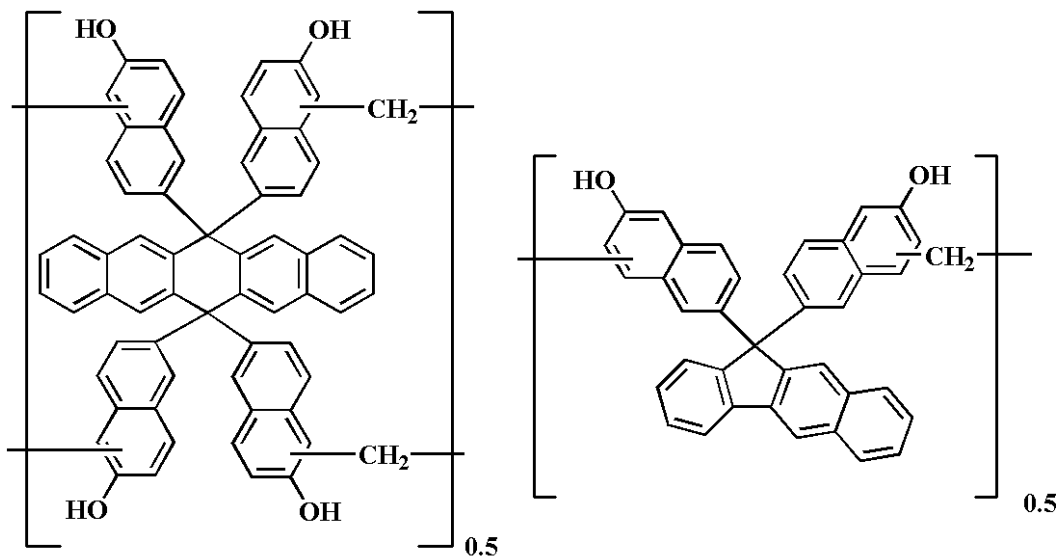
GPC により分子量 (Mw)、分散度 (Mw/Mn) を求め、¹H-NMR 分析によりポリマー中の比率を以下のように求めた。

ポリマー 3 Mw 5,900、Mw/Mn 5.60

【0105】

【化 10】

30



40

ポリマー 3

【0106】

(比較合成例 1) 比較ポリマー 1

300 ml のフラスコにフルオレンビスフェノールの 200 g、37%ホルマリン水溶

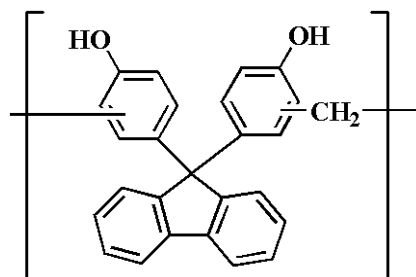
50

液 7.5 g、シュウ酸 5 g を加え、攪拌しながら 100 °C で 24 時間攪拌させた。反応後メチルイソブチルケトン 500 ml に溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去し、溶媒を減圧除去し、150 °C、2 mmHg まで減圧し、水分、未反応モノマーを除き、1.35 g の下記に示す比較ポリマー 1 を得た。

GPC により分子量 (Mw)、分散度 (Mw/Mn) を求め、¹H-NMR 分析によりポリマー中の比率を以下のように求めた。

比較ポリマー 1 Mw 6,500、Mw/Mn 5.20

【化 11】



比較ポリマー 1

10

【0107】

(比較ポリマー 2、3)

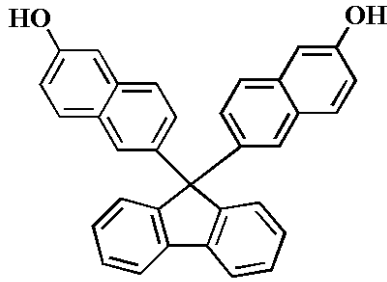
また、比較ポリマー 2 としては Mw 8,800、Mw/Mn 4.5 の m-クレゾールノボラック樹脂、比較ポリマー 3 としては Mw 9,200、Mw/Mn 1.05 のポリヒドロキシスチレンを用いた。

20

【0108】

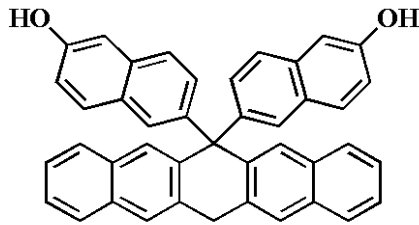
比較モノマー 1～比較モノマー 3 については、以下に示す化合物を用いた。

【化 1 2】

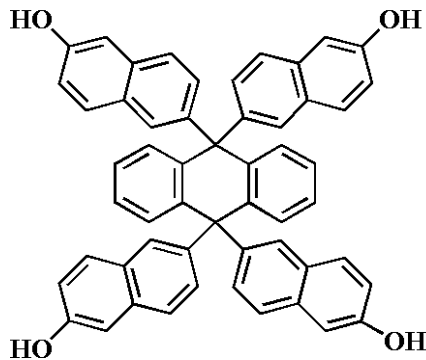


比較モノマー 1

10



比較モノマー 2



比較モノマー 3

20

【0 1 0 9】

(レジスト下層膜材料及びレジスト中間層膜材料の調製)

30

表 1 に示すようにビスナフトール 1、ポリマー 1 ～ 3、比較ポリマー 1 ～ 3、比較モノマー 1 ～ 3、珪素含有中間層用ポリマー、ブレンドポリマー 1、2、AG 1 で示される酸発生剤、CR 1 で示される架橋剤を、FC-4430 (住友スリーエム (株) 製) 0.1 質量% を含む溶媒中に表 1 に示す割合で溶解させ、0.1 μm のフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによってレジスト下層膜溶液とレジスト中間層膜溶液をそれぞれ調製した。

【0 1 1 0】

(屈折率測定)

上記のように調整したレジスト下層膜溶液をシリコン基板上に塗布して、UDL-1 ～ 9、比較例 UDL-1、4 ～ 7 は 350 $^{\circ}\text{C}$ で 60 秒間バークし、比較例 UDL-2、3 は 230 $^{\circ}\text{C}$ で 60 秒間バークし、それぞれ膜厚 200 nm の下層膜を形成した。上記のように調整した珪素含有中間層溶液をシリコン基板上に塗布して 200 $^{\circ}\text{C}$ で 60 秒間バークして膜厚 35 nm の珪素含有膜を形成し (以下 SOG-1 と略称する)、J. A. ウーラム社の入射角度可変の分光エリプソメーター (VASE) で波長 193 nm における UDL 1 ～ 9、比較 UDL-1 ～ 7、SOG 1 の屈折率 (n, k) を求め、結果を表 1 に示した。

40

【0 1 1 1】

【表 1】

No.	樹脂 (重量部)	架橋剤 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	溶媒 (質量部)	屈折率(193nm)	
					n値	k値
UDL-1	ポリマー1(30)	-	-	PGMEA(30) Cyclohexanone(70)	1.32	0.31
UDL-2	ポリマー2(30)	-	-	PGMEA(30) Cyclohexanone(70)	1.35	0.39
UDL-3	ポリマー3(30)	-	-	PGMEA(30) Cyclohexanone(70)	1.34	0.34
UDL-4	ポリマー1(30) ビスナフトール1(35)	-	-	PGMEA(30) Cyclohexanone(70)	1.31	0.31
UDL-5	ビスナフトール1(35)	-	-	PGMEA(30) Cyclohexanone(70)	1.30	0.32
UDL-6	ブレンドポリマー1(15) ビスナフトール1(15)	-	-	PGMEA(30) Cyclohexanone(70)	1.38	0.39
UDL-7	ブレンドポリマー2(10) ビスナフトール1(20)	-	-	PGMEA(30) Cyclohexanone(70)	1.45	0.36
UDL-8	ポリマー3(20) ビスナフトール1(10)	-	-	PGMEA(30) Cyclohexanone(70)	1.33	0.32
UDL-9	ポリマー1(30)	CR1(5)	AG1(1)	PGMEA(30) Cyclohexanone(70)	1.35	0.30
比較例 UDL-1	比較ポリマー1 (30)	-	-	PGMEA(70) Cyclohexanone(30)	1.40	0.71
比較例 UDL-2	比較ポリマー2 (28)	CR1 (5)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.42	0.68
比較例 UDL-3	比較ポリマー3 (28)	CR1 (5)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.62	0.82
比較例 UDL-4	ブレンドポリマー1(30)	-	-	PGMEA (100)	1.31	0.44
比較例 UDL-5	ブレンドポリマー1(15) 比較モノマー1(15)	-	-	PGMEA (100)	1.32	0.45
比較例 UDL-6	ブレンドポリマー1(15) 比較モノマー2(15)	-	-	PGMEA (100)	1.34	0.41
比較例 UDL-7	ブレンドポリマー1(15) 比較モノマー3(15)	-	-	PGMEA (100)	1.35	0.42
SOG-1	ArF珪素含有中間層 ポリマー(10)	-	-	PGMEA (200)	1.68	0.15

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 1 2 】

なお、表 1 中の A G 1 で示される酸発生剤、C R 1 で示される架橋剤は以下のものを用いた。

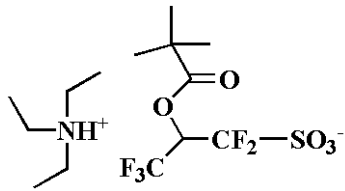
10

20

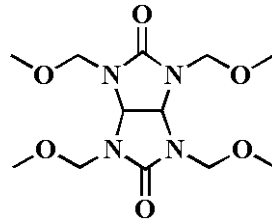
30

40

【化 1 3】



AG1



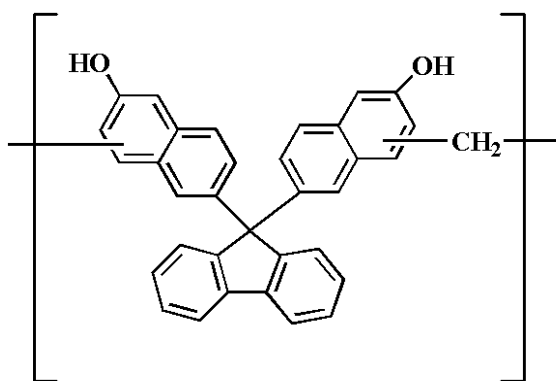
CR1

10

【 0 1 1 3】

なお、ブレンド用ポリマーとしては、下記ブレンド用ノボラック樹脂（ブレンドポリマー 1）、ラジカル重合で重合したブレンドポリマー 2 を用いた。

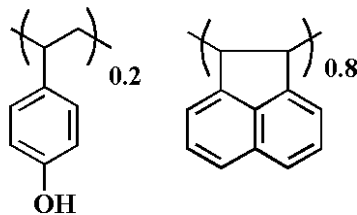
【化 1 4】



ブレンド用ポリマー 1

Mw4300
Mw/Mn 4.3

20



ブレンド用ポリマー 2

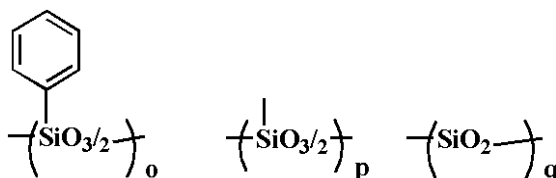
Mw7600
Mw/Mn 1.96

30

【 0 1 1 4】

また、ArF珪素含有中間層ポリマーとしては、下記のものを用いた。

【化 1 5】



(ArF珪素含有中間層ポリマー)

(o=0.20, p=0.50, q=0.30 Mw=3,400)

40

【 0 1 1 5】

(溶媒耐性測定) 実施例 1～13、比較例 1～11

UDL-1～9、比較例 UDL 1～7 をシリコン基板上に塗布して、窒素気流下、下の表 2 に示す温度でそれぞれ 60 秒間バークして膜厚を測定し、その上に PGMEA 溶液をディスペンスし、30 秒間放置しスピンドライ、100℃で 60 秒間バークして PGMEA を蒸発させ、膜厚を測定し PGMEA 処理前後の膜厚差を求めた。結果を表 2 に示した

50

。

【0116】

【表2】

	下層膜材料	ベーク温度	溶媒処理による減膜(A)
実施例1	UDL-1	310	8
実施例2	UDL-1	320	6
実施例3	UDL-1	350	3
実施例4	UDL-1	400	2
実施例5	UDL-1	450	1
実施例6	UDL-2	350	2
実施例7	UDL-3	350	3
実施例8	UDL-4	350	3
実施例9	UDL-5	350	2
実施例10	UDL-6	350	2
実施例11	UDL-7	350	2
実施例12	UDL-8	350	2
実施例13	UDL-9	350	3
比較例1	UDL-1	250	330
比較例2	UDL-1	290	62
比較例3	UDL-1	300	22
比較例4	比較例 UDL-1	250	230
比較例5	比較例 UDL-1	350	12
比較例6	比較例 UDL-2	230	5
比較例7	比較例 UDL-3	230	8
比較例8	比較例 UDL-4	350	8
比較例9	比較例 UDL-5	350	6
比較例10	比較例 UDL-6	350	8
比較例11	比較例 UDL-7	350	3

【0117】

(CF₄/CHF₃系ガスでのエッチング試験)

上記のレジスト下層膜材料をシリコン基板上に塗布して、UDL-1～9、比較例UDL-1、4～7は350℃で60秒間ベークし、比較例UDL-2、3は230℃で60秒間ベークし、それぞれ膜厚200nmの下層膜を形成し、下記条件でCF₄/CHF₃

10

20

30

40

50

系ガスでのエッチング試験を行った。この場合、東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500を用い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差を求めた。結果を表3に示す。

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力 40.0 Pa
 RFパワー 1,300 W
 CHF₃ ガス流量 30 ml/min
 CF₄ ガス流量 30 ml/min
 Ar ガス流量 100 ml/min
 時間 60 sec

10

【0118】

【表3】

反射防止膜、レジストNo.	CF ₄ /CHF ₃ 系ガスエッチングによる減膜(nm)
UDL-1	70
UDL-2	72
UDL-3	68
UDL-4	71
UDL-5	69
UDL-6	73
UDL-7	76
UDL-8	70
UDL-9	75
比較例UDL-1	98
比較例UDL-2	119
比較例UDL-3	130
比較例UDL-4	80
比較例UDL-5	82
比較例UDL-6	78
比較例UDL-7	81

20

30

40

【0119】

(パターンエッチング試験) 実施例14~22、比較例12~18

レジスト下層膜材料(UDL-1~9、比較例UDL-1~7)を、膜厚200nmのSiO₂膜が形成された直径300mm Siウェハース基板上に塗布して、実施例14~22、比較例12、15~18は350℃で60秒間バークして膜厚200nmのレジスト下層膜を形成した。比較例13、14では230℃で60秒間バークして膜厚200nmのレジスト下層膜を形成した。尚、レジスト下層膜のバーク雰囲気は窒素気流下で行った。

。

50

その上に珪素含有レジスト中間層材料SOG-1を塗布して200℃で60秒間バークして膜厚35nmのレジスト中間層膜を形成し、レジスト上層膜材料(ArF用SLレジスト溶液)を塗布し、105℃で60秒間バークして膜厚100nmのレジスト上層膜を形成した。レジスト上層膜に液浸保護膜(TC-1)を塗布し90℃で60秒間バークし膜厚50nmの保護膜を形成した。

【0120】

レジスト上層膜材料としては、表4に示す組成の樹脂、酸発生剤、塩基化合物をFC-4430(住友スリーエム(株)製)0.1質量%を含む溶媒中に溶解させ、0.1μmのフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによって調製した。

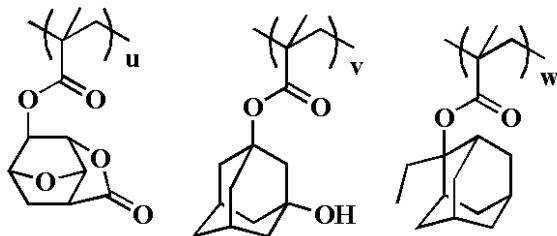
【表4】

No.	樹脂 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基化合物 (質量部)	溶媒 (質量部)
ArF用 SLレジスト	ArF単層レジストポリマー (100)	PAG1 (6.6)	TMMEA (0.8)	PGMEA (2,500)

【0121】

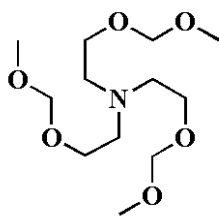
表4中、ArF単層レジストポリマー、PAG1、TMMEAは下記のものを用いた。

【化16】

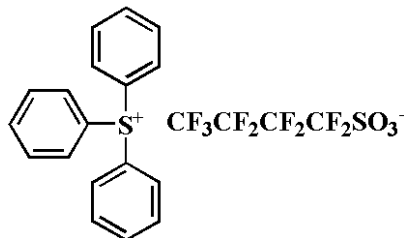


(ArF単層レジストポリマー)

(u=0.40, v=0.30, w=0.30 Mw7,800)



TMMEA



PAG1

【0122】

液浸保護膜(TC-1)としては、表5に示す組成の樹脂を溶媒中に溶解させ、0.1μmのフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによって調製した。

10

20

30

40

【表 5】

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

【0123】

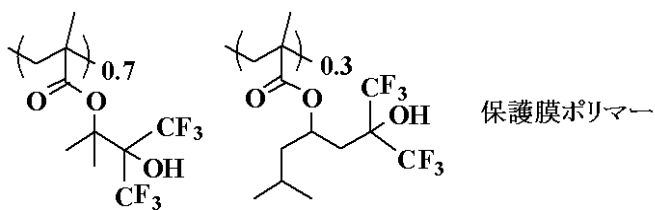
10

保護膜ポリマー

分子量 (Mw) = 8, 800

分散度 (Mw/Mn) = 1.69

【化17】



20

【0124】

次いで、ArF液浸露光装置（（株）ニコン製；NSR-S610C，NA1.30、 $\sigma 0.98/0.65$ 、35度ダイポール偏光照明、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、43nm1：1のポジ型のラインアンドスペースパターンを得た。

【0125】

次いで、東京エレクトロン製エッチング装置TeIiusを用いてドライエッチングによるレジストパターンをマスクにして珪素含有レジスト中間層膜（SOG）の加工、珪素含有レジスト中間層膜をマスクにしてレジスト下層膜の加工、得られたレジスト下層膜パターンをマスクにしてSiO₂膜の加工を行った。エッチング条件は下記に示すとおりである。

30

【0126】

レジストパターンのレジスト中間層膜への転写条件。

チャンバー圧力	10.0 Pa
RFパワー	1,500 W
CF ₄ ガス流量	75 sccm
O ₂ ガス流量	15 sccm
時間	15 sec

【0127】

40

レジスト中間膜パターンのレジスト下層膜への転写条件。

チャンバー圧力	2.0 Pa
RFパワー	500 W
Arガス流量	75 sccm
O ₂ ガス流量	45 sccm
時間	120 sec

【0128】

レジスト下層膜パターンのSiO₂膜への転写条件。

チャンバー圧力	2.0 Pa
RFパワー	2,200 W

50

C_5F_{12} ガス流量 20 sccm
 C_2F_6 ガス流量 10 sccm
Ar ガス流量 300 sccm
 O_2 60 sccm
時間 90 sec

【0129】

パターン断面を（株）日立製作所製電子顕微鏡（S-4700）にて観察し、形状を比較し、表6にまとめた。

【表6】

	下層膜材料	レジスト上層膜	現像後 パターン形状	中間層転写 エッチング後 形状	下層膜転写 エッチング後 形状	基板転写 エッチング後 形状	基板転写 エッチング後 パターンのよれ
実施例14	UDL-1	ArF用 SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例15	UDL-2	ArF用 SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例16	UDL-3	ArF用 SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例17	UDL-4	ArF用 SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例18	UDL-5	ArF用 SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例19	UDL-6	ArF用 SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例20	UDL-7	ArF用 SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例21	UDL-8	ArF用 SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例22	UDL-9	ArF用 SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
比較例12	比較 UDL-1	ArF用 SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	テーパ形状と 膜減り	有り
比較例13	比較 UDL-2	ArF用 SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	テーパ形状	有り
比較例14	比較 UDL-3	ArF用 SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	テーパ形状	有り
比較例15	比較 UDL-4	ArF用 SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
比較例16	比較 UDL-5	ArF用 SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
比較例17	比較 UDL-6	ArF用 SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	部分的に 有り
比較例18	比較 UDL-7	ArF用 SLレジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	部分的に 有り

【0130】

（段差基板埋め込み特性）実施例23、24、比較例19～22

Si基板上に厚み500nmで直径が160nmの密集ホールパターンが形成されているSiO₂段差基板上に、平坦な基板上で200nmの膜厚になるよう調整されたUDL-1、6と比較例UDL-4～7を塗布し、350℃で60秒間ベークした。

基板を切断し、ホールの底まで膜が埋め込まれているかどうかをSEMで観察した。結果を表7に示す。

【0131】

【表7】

	下層膜材料	埋め込み特性
実施例23	UDL-1	埋め込み不良箇所あり
実施例24	UDL-6	ホールの底まで埋め込み良好
比較例19	比較 UDL-4	埋め込み不良
比較例20	比較 UDL-5	ホールの底まで埋め込み良好
比較例21	比較 UDL-6	ホールの底まで埋め込み良好
比較例22	比較 UDL-7	ホールの底まで埋め込み良好

10

【0132】

(アウトガス測定) 実施例25、26、比較例23～26

UDL-1、UDL-6と比較例UDL-4～7をSi基板上の塗布し、350℃で60秒間バークし、膜厚200nmの下層膜を形成できる条件で、350℃バ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0.3ミクロンと0.5ミクロンサイズのパーティクル数を測定した。結果を表8に示す。

20

【表8】

	下層膜材料	0.3μmパーティクル	0.5μmパーティクル
実施例25	UDL-1	0個	0個
実施例26	UDL-6	10個	2個
比較例23	比較 UDL-4	0個	0個
比較例24	比較 UDL-5	約20万個	約50万個
比較例25	比較 UDL-6	約20万個	約10万個
比較例26	比較 UDL-7	約5万個	約2万個

30

【0133】

表1に示されたように、本発明のレジスト下層膜形成方法で形成したレジスト下層膜は、6個のナフタレン環で構成されているため、k値が十分に低く、液浸リソグラフィー用の3層プロセスのレジスト下層膜としても実用に適する屈折率を有している。

表2に示すように、本発明のように300℃を超える温度でバークして形成すると、溶媒に溶けにくいレジスト下層膜が形成された(実施例1～13)。一方、300℃以下の温度でレジスト膜材料UDL-1をバークしてレジスト下層膜を形成すると、溶媒処理によって10Å以上溶媒に溶け、耐溶媒性が低いレジスト下層膜が形成された(比較例1～3)。また、上記一般式(1)で示されるビスナフトール基を有する化合物及び(2)で示されるビスナフトール基を有する化合物をノボラック化した樹脂以外の化合物(モノマ

40

50

ー)又は樹脂を用いた場合、実施例よりも大きな減膜が生じるものがあった(比較例4、5)。

表3に示すように、本発明の方法で形成したレジスト下層膜の CF_4/CHF_3 ガスエッチングの速度は、ビスナフトール基を有さない比較ポリマー1(比較例UDL-1)、m-クレゾールノボラック樹脂(比較例UDL-2)、ポリヒドロキシスチレン(比較例UDL-3)、上記一般式(1)で示されるビスナフトール基を有する化合物及び上記一般式(2)で示されるビスナフトール基を有する化合物をノボラック化した樹脂以外の化合物又は樹脂を用いた場合(比較例UDL-4~7)よりもエッチング速度が遅く、非常に高いエッチング耐性を有する。

表6に示すように、本発明の方法で形成したレジスト下層膜は、現像後のレジスト形状、酸素エッチング後、基板加工エッチング後の下層膜の形状が良好で、パターンのよれの発生も見られなかった(実施例14~22)。一方、上記一般式(1)で示されるビスナフトール基を有する化合物及び(2)で示されるビスナフトール基を有する化合物をノボラック化した樹脂以外の化合物又は樹脂を用いた場合、基板加工エッチング後の形状がテーパー形状となるもの、膜減りを生じるもの、パターンのよれを生じるものがあった(比較例12~14、比較例17、18)。

表7に示すように、比較例19においては埋め込み不良が発見された。一方、モノマー(化合物)をレジスト下層膜材料に添加することで、埋め込み特性が更に改善された。しかし、モノマーを添加すると、表8の比較例24~26に示すように、ベーク中にパーティクルが発生し、ホットプレートのオーブンを汚染する。本発明のビスナフトール化合物を含有したレジスト下層膜材料を用いて形成したレジスト下層膜は、4つのビスナフトール基を有するため架橋のスピードが早く、モノマーのような低分子を多く添加してもパーティクルの発生がなく、埋め込み特性とパーティクル防止の両方の特性を同時に達成することができる(実施例24、実施例26)。

【0134】

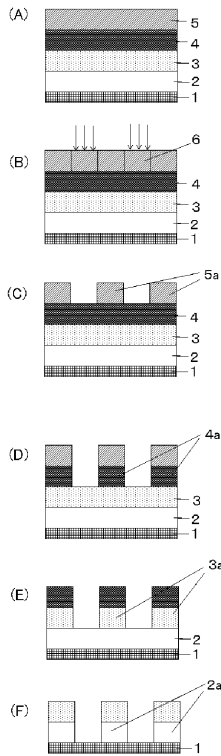
なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に含有される。

【符号の説明】

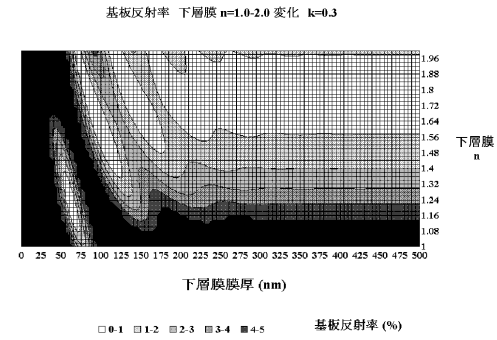
【0135】

1…基板、 2…被加工層、 3…レジスト下層膜、 4…レジスト中間層膜、 5…レジスト上層膜、 6…露光部分、 5a…レジストパターン、 4a…レジスト中間層膜パターン、 3a…レジスト下層膜パターン、 2a…基板に形成されるパターン。

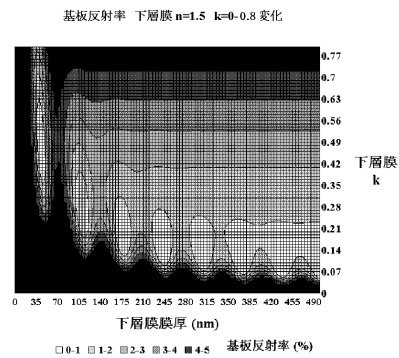
【図 1】



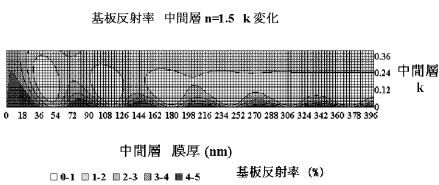
【図 2】



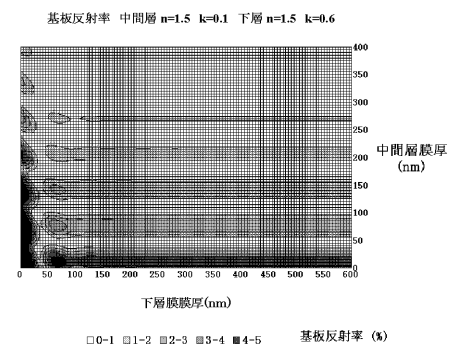
【図 3】



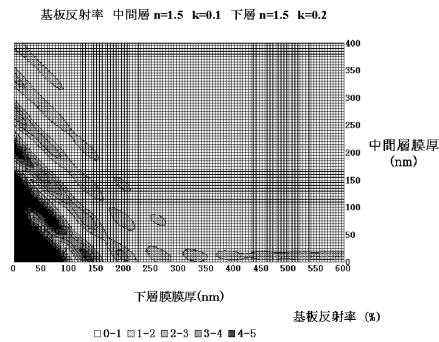
【図 4】



【図 6】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 藤井 俊彦

新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

審査官 大瀧 真理

(56)参考文献 特開2007-199653 (JP, A)

特開2006-259482 (JP, A)

特開2007-047580 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/11

G03F 7/26