

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4676325号
(P4676325)

(45) 発行日 平成23年4月27日(2011.4.27)

(24) 登録日 平成23年2月4日(2011.2.4)

(51) Int. Cl.

G03F 7/40 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)

F 1

G03F 7/40 511
H01L 21/30 570

請求項の数 20 (全 54 頁)

(21) 出願番号	特願2005-366991 (P2005-366991)	(73) 特許権者	000005223 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番 1号
(22) 出願日	平成17年12月20日 (2005.12.20)	(74) 代理人	100107515 弁理士 廣田 浩一
(65) 公開番号	特開2006-259692 (P2006-259692A)	(72) 発明者	野崎 耕司 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番 1号 富士通株式会社内
(43) 公開日	平成18年9月28日 (2006.9.28)	(72) 発明者	小澤 美和 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番 1号 富士通株式会社内
審査請求日	平成20年9月11日 (2008.9.11)	(72) 発明者	並木 崇久 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番 1号 富士通株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2005-42884 (P2005-42884)		
(32) 優先日	平成17年2月18日 (2005.2.18)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

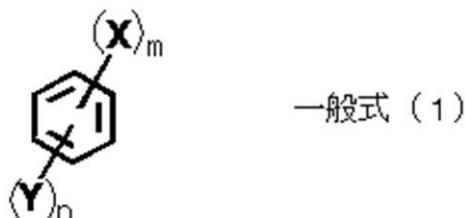
(54) 【発明の名称】レジストパターン厚肉化材料、レジストパターンの形成方法、半導体装置及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリビニルアルコール及びポリビニルアセタールから選択される少なくとも1種の樹脂と、下記一般式(1)で表される化合物とを少なくとも含むことを特徴とするレジストパターン厚肉化材料。

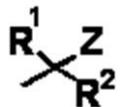
【化1】



10

ただし、前記一般式(1)中、Xは下記構造式(1)で表される官能基を表す。Yは水酸基、アミノ基、アルキル基置換アミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、及びアルキル基の少なくともいずれかを表し、前記置換の数は0~3の整数である。mは1以上の整数を表し、nは0以上の整数を表す。

【化2】



構造式 (1)

ただし、前記構造式(1)中、R¹及びR²は、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、水素又は置換基を表す。Zは水酸基、アミノ基、アルキル基置換アミノ基、及びアルコキシ基の少なくともいずれかを表し、前記置換の数は0～3の整数である。

10

【請求項2】

水溶性乃至アルカリ可溶性である請求項1に記載のレジストパターン厚肉化材料。

【請求項3】

一般式(1)中、mが1である請求項1から2のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

【請求項4】

構造式(1)中、R¹及びR²が水素である請求項1から3のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

20

【請求項5】

一般式(1)で表される化合物が、ベンジルアルコール構造及びベンジルアミン構造のいずれかを有する請求項1から4のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

【請求項6】

一般式(1)で表される化合物のレジストパターン厚肉化材料における含有量が、該レジストパターン厚肉化材料の全量に対し、0.01～50質量部である請求項1から5のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

【請求項7】

架橋剤を含む請求項1から6のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

【請求項8】

有機溶剤を含む請求項1から7のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

【請求項9】

30

界面活性剤を含む請求項1から8のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

【請求項10】

レジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように請求項1から9のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料を塗布することを含むことを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【請求項11】

レジストパターン厚肉化材料を塗布する前に、レジストパターンの全面に対して紫外線光及び電離放射線のいずれかを照射することを含む請求項10に記載のレジストパターンの形成方法。

【請求項12】

40

紫外線光及び電離放射線が、g線、i線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、F₂エキシマレーザー光、EUV光、電子線及びX線から選択される少なくとも1種である請求項11に記載のレジストパターンの形成方法。

【請求項13】

レジストパターンが、ArFレジスト、及びアクリル系樹脂を含んでなるレジストの少なくともいずれかで形成された請求項10から12のいずれかに記載のレジストパターンの形成方法。

【請求項14】

ArFレジストが、脂環族系官能基を側鎖に有するアクリル系レジスト、シクロオレフィン-マレイン酸無水物系レジスト及びシクロオレフィン系レジストから選択される少な

50

くとも 1 種である請求項 1 3 に記載のレジストパターンの形成方法。

【請求項 15】

レジストパターン厚肉化材料の塗布後、該レジストパターン厚肉化材料の現像処理を行う請求項 10 から 14 のいずれかに記載のレジストパターンの形成方法。

【請求項 16】

現像処理が、水、アルカリ現像液、界面活性剤を含む水、及び界面活性剤を含むアルカリ現像液の少なくともいずれかを用いて行われる請求項 15 に記載のレジストパターンの形成方法。

【請求項 17】

界面活性剤が、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレン縮合物化合物、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレン誘導体化合物、シリコーン化合物、ソルビタン脂肪酸エステル化合物、グリセリン脂肪酸エステル化合物、アルコールエトキシレート化合物、及びフェノールエトキシレート化合物から選択される請求項 16 に記載のレジストパターンの形成方法。 10

【請求項 18】

界面活性剤の水及びアルカリ現像液のいずれかに対する含有量が、0.001 ~ 1 質量 % である請求項 16 から 17 のいずれかに記載のレジストパターンの形成方法。

【請求項 19】

被加工面上に、請求項 10 から 18 のいずれかに記載のレジストパターンの形成方法を用いてレジストパターンを形成するレジストパターン形成工程と、該厚肉化したレジストパターンをマスクとしてエッチングにより前記被加工面をパターニングするパターニング工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。 20

【請求項 20】

請求項 19 に記載の半導体装置の製造方法により製造されることを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置を製造する際に形成するレジストパターンを厚肉化させて、既存の露光装置の光源における露光限界（解像限界）を超えて微細なレジスト抜けパターンを形成可能なレジストパターン厚肉化材料、それを用いた、レジストパターンの形成方法、並びに、半導体装置及びその製造方法に関する。 30

【背景技術】

【0002】

現在では、半導体集積回路の高集積化が進み、LSI や VLSI が実用化されており、それに伴って配線パターンは、0.2 μm 以下のサイズに、最小のものでは 0.1 μm 以下のサイズにまで微細化されてきている。配線パターンを微細に形成するには、被処理基板上をレジスト膜で被覆し、該レジスト膜に対して選択露光を行った後に現像することによりレジストパターンを形成し、該レジストパターンをマスクとして前記被処理基板に対してドライエッチングを行い、その後に該レジストパターンを除去することにより所望のパターン（例えば配線パターンなど）を得るリソグラフィ技術が非常に重要である。このリソグラフィ技術においては、露光光（露光に用いる光）の短波長化と、その光の特性に応じた高解像度を有するレジスト材料の開発との両方が必要とされる。 40

しかしながら、前記露光光の短波長化のためには、露光装置の改良が必要となり、莫大なコストを要する。一方、短波長の露光光に対応するレジスト材料の開発も容易ではない。

【0003】

このため、既存のレジスト材料を用いて形成したレジストパターンを厚肉化し、微細なレジスト抜けパターンを得ることを可能にするレジストパターン厚肉化材料（「レジスト 50

膨潤剤」と称することがある)を用いて、より微細なパターンを形成する技術が提案されている。例えば、深紫外線である KrF(フッ化クリプトン)エキシマレーザー光(波長248nm)を使用してKrF(フッ化クリプトン)レジスト膜を露光することによりKrFレジストパターンを形成した後、水溶性樹脂組成物を用いて該KrFレジストパターンを覆うように塗膜を設け、該KrFレジストパターンの材料中の残留酸を利用して前記塗膜と前記KrFレジストパターンとをその接触界面において相互作用させることにより、前記KrFレジストパターンを厚肉化(以下「膨潤」と称することがある)させることにより該KrFレジストパターン間の距離を短くし、微細なレジスト抜けパターンを形成し、その後に該レジスト抜けパターンと同形状の所望のパターン(例えば配線パターンなど)を形成する、RELACSと呼ばれる技術が提案されている(特許文献1参照)。

10

【0004】

しかし、このRELACSと呼ばれる技術の場合、使用する前記KrF(フッ化クリプトン)レジストは、ノボラック樹脂、ナフトキノンジアジド等の芳香族系樹脂組成物であり、該芳香族系樹脂組成物に含まれる芳香環は、前記KrF(フッ化クリプトン)エキシマレーザー光(波長248nm)は透過可能であるものの、それよりも短波長のArF(フッ化アルゴン)エキシマレーザー光(波長193nm)は吸収してしまい、透過不能であるため、前記KrF(フッ化クリプトン)レジストを用いた場合には、露光光として、前記ArF(フッ化アルゴン)エキシマレーザー光を使用することができず、より微細な配線パターン等を形成することができないという問題がある。また、前記RELACSと呼ばれる技術において用いる前記レジスト膨潤剤は、前記KrFレジストパターンの厚肉化(膨潤)には有効であるものの、ArFレジストパターンの厚肉化(膨潤)には有効ではないという問題がある。更に、前記レジスト膨潤剤は、該レジスト膨潤剤自体のエッチング耐性が乏しいため、エッチング耐性に劣るArFレジストパターンを膨潤化させる場合には、膨潤化パターンと同形状のパターンを前記被処理基板に形成することができない。また、仮に比較的良好なエッチング耐性を有するKrFレジストパターンに対して膨潤化を行っても、エッチング条件が厳しい場合、前記被処理基板が厚い場合、該KrFレジストパターンが微細である場合、レジスト膜が薄い場合等には、エッチングを正確に行うことができず、膨潤化パターンと同形状のパターンが得られないという問題がある。

20

【0005】

微細な配線パターン等を形成する観点からは、露光光として、KrF(フッ化クリプトン)エキシマレーザー光(波長248nm)よりも短波長の光、例えば、ArF(フッ化アルゴン)エキシマレーザー光(波長193nm)などを利用することが望まれる。一方、該ArF(フッ化アルゴン)エキシマレーザー光(波長193nm)よりも更に短波長のX線、電子線などを利用したパターン形成の場合には、高コストで低生産性となるため、前記ArF(フッ化アルゴン)エキシマレーザー光(波長193nm)を利用することが望まれる。

30

【0006】

そこで、前記RELACSと呼ばれる技術では前記レジスト膨潤剤が有効に機能しない、ArFレジストパターンに対して、該ArFレジストパターンとの親和性を界面活性剤により向上させて微小パターンを形成可能なレジストパターン厚肉化材料が、本発明者らにより提案されている(特許文献2参照)。しかし、このレジストパターン厚肉化材料の組成では、厚肉化によるパターンサイズの縮少量が、厚肉化前のパターンサイズが大きくなると、これに比例して増大するというサイズ依存性が観られることがあり、種々のサイズのパターンが混在するLOGIC LSIの配線層に用いられるライン系パターンにおいては、露光マスク設計への負担を十分に軽減することができないという問題があった。

40

【0007】

したがって、パターニング時に露光光としてArF(フッ化アルゴン)エキシマレーザー光を利用することができ、前記RELACSと呼ばれる技術において用いる前記レジスト膨潤剤では、十分に厚肉化(膨潤)させることができないArFレジストパターン等を十分に厚肉化可能であり、微細なレジスト抜けパターンの形成乃至配線パターン等の形成

50

を低成本で簡便に形成可能な技術の開発が望まれている。

【0008】

【特許文献1】特開平10-73927号公報

【特許文献2】特開2003-131400号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち

本発明は、パターニング時に露光光としてArF(フッ化アルゴン)エキシマレーザー光をも利用可能であり、ArFレジスト等で形成されたレジストパターン上に塗布等するだけで、ライン状パターン等のレジストパターンをそのサイズに依存することなく厚肉化することができ、エッチング耐性に優れ、露光装置の光源における露光限界(解像限界)を超えて微細なレジスト抜けパターンを低成本で簡便に効率よく形成可能なレジストパターン厚肉化材料を提供することを目的とする。 10

また、本発明は、パターニング時に露光光としてArF(フッ化アルゴン)エキシマレーザー光をも利用可能であり、ライン状パターン等のレジストパターンをそのサイズに依存することなく厚肉化することができ、露光装置の光源における露光限界(解像限界)を超えて微細なレジスト抜けパターンを低成本で簡便に効率よく形成可能なレジストパターンの形成方法を提供することを目的とする。 20

また、本発明は、パターニング時に露光光としてArF(フッ化アルゴン)エキシマレーザー光をも利用可能であり、露光装置の光源における露光限界(解像限界)を超えて微細なレジスト抜けパターンを形成可能であり、該レジスト抜けパターンを用いて形成した微細な配線パターンを有する高性能な半導体装置を効率的に量産可能な半導体装置の製造方法、及び該半導体装置の製造方法により製造され、微細な配線パターンを有し、高性能な半導体装置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】

【0010】

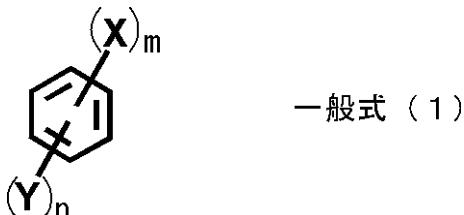
本発明者らは、前記課題に鑑み、鋭意検討を行った結果、以下の知見を得た。即ち、従来のレジスト膨潤剤を用いたレジストパターンの膨潤化では、残留酸を利用しなければ厚肉化させることができなかったが、レジストパターン厚肉化材料として、樹脂と、ベンジルアルコール、ベンジルアミン、及びこれらの誘導体等とを少なくとも用いると、架橋反応が生じないため、反応の制御が容易となり、レジストパターンをそのサイズに依存することなく厚肉化することができるることを知見した。また、前記ベンジルアルコール等は、構造の一部に芳香族環を有しているため、エッチング耐性に優れるレジストパターン厚肉化材料が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。 30

【0011】

本発明は、本発明者らの前記知見に基づくものであり、前記課題を解決するための手段としては、後述する付記に列挙した通りである。

本発明のレジストパターン厚肉化材料は、樹脂と、下記一般式(1)で表される化合物とを少なくとも含むことを特徴とする。 40

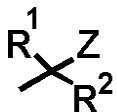
【化3】



ただし、前記一般式(1)中、Xは下記構造式(1)で表される官能基を表す。Yは水酸基、アミノ基、アルキル基置換アミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、及 50

びアルキル基の少なくともいずれかを表し、前記置換の数は0～3の整数である。mは1以上の整数を表し、nは0以上の整数を表す。

【化4】



構造式(1)

ただし、前記構造式(1)中、R¹及びR²は、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、水素又は置換基を表す。Zは水酸基、アミノ基、アルキル基置換アミノ基、及びアルコキシ基の少なくともいずれかを表し、前記置換の数は0～3の整数である。

該レジストパターン厚肉化材料がレジストパターン上に塗布されると、該レジストパターン厚肉化材料のうち、前記レジストパターンとの界面付近にあるものが該レジストパターンに染み込んで該レジストパターンの材料と相互作用(ミキシング)する。このとき、前記レジストパターン厚肉化材料と前記レジストパターンとの親和性が良好であるため、該レジストパターンを内層としてその表面上に、該レジストパターン厚肉化材料と該レジストパターンとが相互作用してなる表層(ミキシング層)が効率よく形成される。その結果、前記レジストパターンが、前記レジストパターン厚肉化材料により効率よく厚肉化される。こうして厚肉化(「膨潤」と称することがある)されたレジストパターン(以下「厚肉化レジストパターン」と称することがある)は、前記レジストパターン厚肉化材料により均一に厚肉化されている。このため、該厚肉化レジストパターンにより形成されるレジスト抜けパターン(以下「抜けパターン」と称することがある)は露光限界(解像限界)を超えてより微細な構造を有する。なお、本発明のレジストパターン厚肉化材料は、前記一般式(1)で表される化合物を含有しているので、前記レジストパターンの材料の種類や大きさ等に關係なく良好なかつ均一な厚肉化効果を示し、前記レジストパターンの材料や大きさに対する依存性が少ない。また、前記一般式(1)で表される化合物が芳香族環を有しているので、エッチング耐性に優れる。このため、種々のサイズのレジストパターンが混在するLOGIC LSIの配線層に用いられるライン状パターン等のレジストパターンの形成にも好適に適用可能である。

【0012】

本発明のレジストパターンの形成方法は、レジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように本発明の前記レジストパターン厚肉化材料を塗布することを含むことを特徴とする。

該レジストパターンの形成方法においては、レジストパターンが形成された後、該レジストパターン上に前記レジストパターン厚肉化材料が塗布されると、該レジストパターン厚肉化材料のうち、該レジストパターンとの界面付近にあるものが該レジストパターンに染み込んで該レジストパターンの材料と相互作用(ミキシング)する。このため、該レジストパターンを内層としてその表面上に、該レジストパターン厚肉化材料と該レジストパターンとによる表層(ミキシング層)が形成される。こうして厚肉化された厚肉化レジストパターンは、前記レジストパターン厚肉化材料により均一に厚肉化されている。このため、該厚肉化レジストパターンにより形成されるレジスト抜けパターンは、露光限界(解像限界)を超えてより微細な構造を有する。なお、前記レジストパターン厚肉化材料が、前記一般式(1)で表される化合物を含有しているので、前記レジストパターンの材料の種類や大きさ等に關係なく良好なかつ均一な厚肉化効果を示し、前記レジストパターンの材料や大きさに対する依存性が少ない。また、前記一般式(1)で表される化合物が芳香族環を有しているので、エッチング耐性に優れる。このため、前記レジストパターンの形成方法は、コンタクトホールパターンのみならず、種々のサイズのレジストパターンが混在するLOGIC LSIの配線層に用いられるライン状パターン等のレジストパターンの形成にも好適に適用可能である。

【0013】

本発明の半導体装置の製造方法は、被加工面上に、本発明の前記レジストパターンの形成方法によりレジストパターンを形成する工程、即ち、前記被加工面上にレジストパター

10

20

30

40

50

ンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように本発明の前記レジストパターン厚肉化材料を塗布することにより該レジストパターンを厚肉化するレジストパターン形成工程と、該厚肉化したレジストパターンをマスクとしてエッチングにより前記被加工面をパターニングするパターニング工程とを含むことを特徴とする。

該半導体装置の製造方法では、まず、前記レジストパターン形成工程において、配線パターン等のパターンを形成する対象である前記被加工面上にレジストパターンを形成した後、該レジストパターンの表面を覆うように本発明の前記レジストパターン厚肉化材料が塗布される。すると、該レジストパターン厚肉化材料のうち、該レジストパターンとの界面付近にあるものが該レジストパターンに染み込んで該レジストパターンの材料と相互作用（ミキシング）する。このため、該レジストパターンを内層としてその表面上に、該レジストパターン厚肉化材料と該レジストパターンとが相互作用してなる表層（ミキシング層）が形成される。こうして厚肉化された厚肉化レジストパターンは、前記レジストパターン厚肉化材料により均一に厚肉化されている。このため、該厚肉化レジストパターンにより形成されるレジスト抜けパターンは、露光限界（解像限界）を超えてより微細な構造を有する。なお、前記レジストパターン厚肉化材料は、前記一般式（1）で表される化合物を含有しているので、前記レジストパターンの材料の種類や大きさ等に關係なく良好なかつ均一な厚肉化効果を示し、前記レジストパターンの材料や大きさに対する依存性が少ない。また、前記一般式（1）で表される化合物が芳香族環を有しているので、エッチング耐性に優れる。このため、コンタクトホールパターンのみならず、種々のサイズのレジストパターンが混在する半導体装置であるLOGIC LSIの配線層に用いられるライン状パターン等の厚肉化レジストパターンが容易にかつ高精細に形成される。10

次に、前記パターニング工程においては、前記レジストパターン形成工程において厚肉化された厚肉化レジストパターンを用いてエッチングを行うことにより、前記被加工面が微細かつ高精細にしかも寸法精度よくパターニングされ、極めて微細かつ高精細で、しかも寸法精度に優れた配線パターン等のパターンを有する高品質かつ高性能な半導体装置が効率よく製造される。20

本発明の半導体装置は、本発明の前記半導体装置の製造方法により製造されることを特徴とする。該半導体装置は、極めて微細かつ高精細で、しかも寸法精度に優れた配線パターン等のパターンを有し、高品質かつ高性能である。

【発明の効果】

【0014】

本発明によると、従来における問題を解決することができ、前記目的を達成することができる。

また、本発明によると、パターニング時に露光光としてArF（フッ化アルゴン）エキシマレーザー光をも利用可能であり、ArFレジスト等で形成されたレジストパターン上に塗布等するだけで、ライン系パターン等のレジストパターンをそのサイズに依存することなく厚肉化することができ、エッチング耐性に優れ、露光装置の光源における露光限界（解像限界）を超えて微細なレジスト抜けパターンを低コストで簡便に効率よく形成可能なレジストパターン厚肉化材料を提供することができる。

また、本発明によると、パターニング時に露光光としてArF（フッ化アルゴン）エキシマレーザー光をも利用可能であり、ライン系パターン等のレジストパターンをそのサイズに依存することなく厚肉化することができ、露光装置の光源における露光限界（解像限界）を超えて微細なレジスト抜けパターンを低コストで簡便に効率よく形成可能なレジストパターンの形成方法を提供することができる。40

また、本発明によると、パターニング時に露光光としてArF（フッ化アルゴン）エキシマレーザー光をも利用可能であり、露光装置の光源における露光限界（解像限界）を超えて微細なレジスト抜けパターンを形成可能であり、該レジスト抜けパターンを用いて形成した微細な配線パターンを有する高性能な半導体装置を効率的に量産可能な半導体装置の製造方法、及び該半導体装置の製造方法により製造され、微細な配線パターンを有し、高性能な半導体装置を提供することができる。50

【発明を実施するための最良の形態】

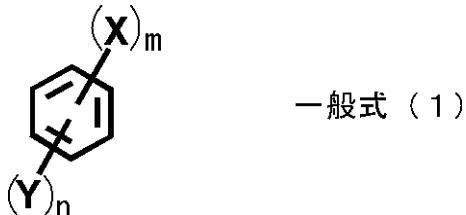
【0015】

(レジストパターン厚肉化材料)

本発明のレジストパターン厚肉化材料は、樹脂と、下記一般式(1)で表される化合物とを少なくとも含有してなり、更に必要に応じて適宜選択した、界面活性剤、相間移動触媒、水溶性芳香族化合物、芳香族化合物を一部に有してなる樹脂、有機溶剤、その他の成分などを含有してなる。

【0016】

【化5】



10

ただし、前記一般式(1)中、Xは下記構造式(1)で表される官能基を表す。Yは水酸基、アミノ基、アルキル基置換アミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、及びアルキル基の少なくともいずれかを表し、前記置換の数は0~3の整数である。mは1以上の整数を表し、nは0以上の整数を表す。

【0017】

【化6】



20

ただし、前記構造式(1)中、R¹及びR²は、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、水素又は置換基を表す。Zは水酸基、アミノ基、アルキル基置換アミノ基、及びアルコキシ基の少なくともいずれかを表し、前記置換の数は0~3の整数である。

【0018】

本発明のレジストパターン厚肉化材料は、水溶性乃至アルカリ可溶性である。

前記水溶性としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、25の水100gに対し、前記レジストパターン厚肉化材料が0.1g以上溶解する水溶性が好ましい。

30

前記アルカリ可溶性としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、25の2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)水溶液100gに対し、前記レジストパターン厚肉化材料が0.1g以上溶解するアルカリ可溶性が好ましい。

本発明のレジストパターン厚肉化材料の態様としては、水溶液、コロイド液、エマルジョン液などの態様であってもよいが、水溶液であるのが好ましい。

【0019】

-樹脂-

40

前記樹脂としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、水溶性乃至アルカリ可溶性であるのが好ましい。

前記樹脂としては、良好な水溶性乃至アルカリ可溶性を示す観点からは、極性基を2以上有するものが好ましい。

前記極性基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水酸基、アミノ基、スルホニル基、カルボニル基、カルボキシル基、これらの誘導基、などが好適に挙げられる。これらは、1種単独で前記樹脂に含まれていてもよいし、2種以上の組合せで前記樹脂に含まれていてもよい。

【0020】

前記樹脂が水溶性樹脂である場合、該水溶性樹脂としては、25の水100gに対し

50

0.1g以上溶解する水溶性を示すものが好ましい。

前記水溶性樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテート、ポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、スチレン-マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミド樹脂などが挙げられる。

【0021】

前記樹脂がアルカリ可溶性樹脂である場合、該アルカリ可溶性樹脂としては、25の2.38質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)水溶液100gに対し、0.1g以上溶解するアルカリ可溶性を示すものが好ましい。

10

前記アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂、ビニルフェノール樹脂、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリp-ヒドロキシフェニルアクリラート、ポリp-ヒドロキシフェニルメタクリラート、これらの共重合体などが挙げられる。

【0022】

前記樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアセテートなどが好ましく、前記ポリビニルアセタールを5~40質量%含有しているのがより好ましい。

【0023】

また、本発明においては、前記樹脂が、環状構造を少なくとも一部に有していてもよく、このような樹脂を用いると、前記レジストパターン厚肉化材料に良好なエッティング耐性を付与することができる点で有利である。

20

本発明においては、該環状構造を少なくとも一部に有する樹脂を1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、また、これを前記樹脂と併用してもよい。

【0024】

前記環状構造を一部に有してなる樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ポリビニルアリールアセタール樹脂、ポリビニルアリールエーテル樹脂、ポリビニルアリールエステル樹脂、これらの誘導体などが好適に挙げられ、これらの中から選択される少なくとも1種であるのがより好ましく、適度な水溶性乃至アルカリ可溶性を示す点でアセチル基を有するものが特に好ましい。

【0025】

30

前記ポリビニルアリールアセタール樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、-レゾルシンアセタール、などが挙げられる。

前記ポリビニルアリールエーテル樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、4-ヒドロキシベンジルエーテル、などが挙げられる。

前記ポリビニルアリールエステル樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、安息香酸エステル、などが挙げられる。

【0026】

前記ポリビニルアリールアセタール樹脂の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、公知のポリビニルアセタール反応を利用した製造方法などが好適に挙げられる。該製造方法は、例えば、酸触媒下、ポリビニルアルコールと、該ポリビニルアルコールと化学量論的に必要とされる量のアルデヒドとをアセタール化反応させる方法であり、具体的には、U.S.P. 1,698,972、同5,262,270、特開平5-78414号公報等に開示された方法が好適に挙げられる。

40

【0027】

前記ポリビニルアリールエーテル樹脂の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、対応するビニルアリールエーテルモノマーとビニルアセテートとの共重合反応、塩基性触媒の存在下、ポリビニルアルコールとハロゲン化アルキル基を有する芳香族化合物とのエーテル化反応(Williamsonのエーテル合成反応)などが挙げられ、具体的には、特開2001-40086号公報、特開2001-181383号、特開平6-116194号公報等に開示された方法などが好適に挙げられる。

50

【0028】

前記ポリビニルアリールエステル樹脂の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、対応するビニルアリールエステルモノマーとビニルアセテートとの共重合反応、塩基性触媒の存在下、ポリビニルアルコールと芳香族カルボン酸ハライド化合物とのエステル化反応などが挙げられる。

【0029】

前記環状構造を一部に有してなる樹脂における環状構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、単環（ベンゼン等）、多環（ビスフェノール等）、縮合環（ナフタレン等）などのいずれであってもよく、具体的には、芳香族化合物、脂環族化合物、ヘテロ環化合物、などが好適に挙げられる。該環状構造を一部に有してなる樹脂は、これらの環状構造を1種単独で有していてもよいし、2種以上を有してもよい。10

【0030】

前記芳香族化合物としては、例えば、多価フェノール化合物、ポリフェノール化合物、芳香族カルボン酸化合物、ナフタレン多価アルコール化合物、ベンゾフェノン化合物、フラボノイド化合物、ポルフィン、水溶性フェノキシ樹脂、芳香族含有水溶性色素、これらの誘導体、これらの配糖体、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0031】

前記多価フェノール化合物としては、例えば、レゾルシン、レゾルシン[4]アレン、ピロガロール、没食子酸、これらの誘導体又は配糖体などが挙げられる。20

前記ポリフェノール化合物としては、例えば、カテキン、アントシアニジン（ペラルゴジン型（4'-ヒドロキシ）、シアニジン型（3', 4'-ジヒドロキシ）、デルフィニジン型（3', 4', 5'-トリヒドロキシ））、フラバン-3, 4-ジオール、プロアントシアニジン、などが挙げられる。

前記芳香族カルボン酸化合物としては、例えば、サリチル酸、フタル酸、ジヒドロキシ安息香酸、タンニン、などが挙げられる。

前記ナフタレン多価アルコール化合物としては、例えば、ナフタレンジオール、ナフタレントリオール、などが挙げられる。

前記ベンゾフェノン化合物としては、例えば、アリザリンイエローA、などが挙げられる。30

前記フラボノイド化合物としては、例えば、フラボン、イソフラボン、フラバノール、フラボノン、フラボノール、フラバン-3-オール、オーロン、カルコン、ジヒドロカルコン、ケルセチン、などが挙げられる。

【0032】

前記脂環族化合物としては、例えば、ポリシクロアルカン類、シクロアルカン類、縮合環、これらの誘導体、これらの配糖体、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記ポリシクロアルカン類としては、例えば、ノルボルナン、アダマンタン、ノルピナン、ステランなどが挙げられる。40

前記シクロアルカン類としては、例えば、シクロペタン、シクロヘキサン、などが挙げられる。

前記縮合環としては、例えば、ステロイドなどが挙げられる。

【0033】

前記ヘテロ環状化合物としては、例えば、ピロリジン、ピリジン、イミダゾール、オキサゾール、モルホリン、ピロリドン等の含窒素環状化合物、フラン、ピラン、五炭糖、六炭糖等を含む多糖類等の含酸素環状化合物、などが好適に挙げられる。

【0034】

前記環状構造を一部に有してなる樹脂は、例えば、水酸基、シアノ基、アルコキシル基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシアルキル50

基、スルホニル基、酸無水物基、ラクトン基、シアネート基、イソシアネート基、ケトン基等の官能基や糖誘導体を少なくとも1つ有するのが適当な水溶性の観点からは好ましく、水酸基、アミノ基、スルホニル基、カルボキシル基、及びこれらの誘導体による基から選択される官能基を少なくとも1つ有するのがより好ましい。

【0035】

前記環状構造を一部に有してなる樹脂における該環状構造のモル含有率としては、エッティング耐性に影響がない限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、高いエッティング耐性を必要とする場合には、5mol%以上であるのが好ましく、10mol%以上であるのがより好ましい。

なお、前記環状構造を一部に有してなる樹脂における該環状構造のモル含有率は、例え 10
ば、NMR等を用いて測定することができる。

【0036】

前記樹脂（前記環状構造を一部に有してなる樹脂を含む）の前記レジストパターン厚肉化材料における含有量としては、該環状構造を有していない前記樹脂、後述の一般式（1）で表される化合物、界面活性剤等の種類や含有量などに応じて適宜決定することができる。

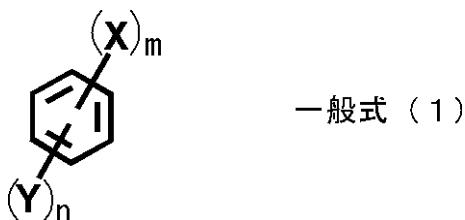
【0037】

-一般式（1）で表される化合物-

前記一般式（1）で表される化合物としては、芳香族環を構造の一部に有し、下記一般式（1）で表される限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。該芳香族環を有することにより、前記樹脂が環状構造を一部に有していない場合にも、優れたエッティング耐性を前記レジストパターン厚肉化材料に付与することができる点で有利である。

【0038】

【化7】



20

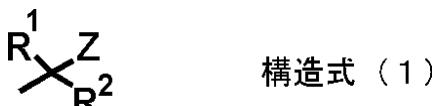
30

ただし、前記一般式（1）中、Xは下記構造式（1）で表される官能基を表す。Yは水酸基、アミノ基、アルキル基置換アミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、及びアルキル基の少なくともいずれかを表し、前記置換の数は0～3の整数である。

mは1以上の整数を表し、nは0以上の整数を表す。架橋反応の発生を防止して反応を容易に制御することができる点で、mは1であるのが好ましい。

【0039】

【化8】



40

ただし、前記構造式（1）中、R¹及びR²は、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、水素又は置換基を表す。Zは水酸基、アミノ基、アルキル基置換アミノ基、及びアルコキシ基の少なくともいずれかを表し、前記置換の数は0～3の整数である。

【0040】

前記構造式（1）中、R¹及びR²は水素であるのが好ましい。該R¹及びR²が水素であると、水溶性の面で有利であることが多い。

前記構造式（1）中、R¹及びR²が前記置換基である場合、該置換基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ケトン（アルキルカルボニル）基、アルコキシカルボニル基、アルキル基、などが挙げられる。

50

【0041】

前記一般式(1)で表される化合物の具体例としては、例えば、ベンジルアルコール構造を有する化合物、ベンジルアミン構造を有する化合物、などが好適に挙げられる。

前記ベンジルアルコール構造を有する化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ベンジルアルコール及びその誘導体が好ましく、具体的には、ベンジルアルコール、2-ヒドロキシベンジルアルコール(サリチルアルコール)、4-ヒドロキシベンジルアルコール、2-アミノベンジルアルコール、4-アミノベンジルアルコール、2,4-ジヒドロキシベンジルアルコール、1,4-ベンゼンジメタノール、1,3-ベンゼンジメタノール、1-フェニル-1,2-エタンジオール、4-メトキシメチルフェノール、などが挙げられる。

前記ベンジルアミン構造を有する化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ベンジルアミン及びその誘導体が好ましく、具体的には、ベンジルアミン、2-メトキシベンジルアミン、などが挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、水溶性が高く多量に溶解させることができる点で、2-ヒドロキシベンジルアルコール、4-アミノベンジルアルコールなどが好ましい。

【0042】

前記一般式(1)で表される化合物の前記レジストパターン厚肉化材料における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記レジストパターン厚肉化材料の全量に対し、0.01~50質量部が好ましく、0.1~10質量部がより好ましい。

前記一般式(1)で表される化合物の含有量が、0.01質量部未満であると、所望の反応量が得られにくいことがあり、50質量部を超えると、塗布時に析出したり、パターン上で欠陥となったりする可能性が高くなるため好ましくない。

【0043】

- 界面活性剤 -

前記界面活性剤は、レジストパターン厚肉化材料とレジストパターンとの馴染みが改善させたい場合、より大きな厚肉化量が要求される場合、レジストパターン厚肉化材料とレジストパターンとの界面における厚肉化効果の面内均一性を向上させたい場合、消泡性が必要な場合、等に添加すると、これらの要求を実現することができる。

前記界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ナトリウム塩、カリウム塩等の金属イオンを含有しない点で非イオン性界面活性剤が好ましい。

【0044】

前記非イオン性界面活性剤としては、アルコキシレート系界面活性剤、脂肪酸エステル系界面活性剤、アミド系界面活性剤、アルコール系界面活性剤、及びエチレンジアミン系界面活性剤から選択されるものが好適に挙げられる。なお、これらの具体例としては、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物化合物、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレン誘導体化合物、ソルビタン脂肪酸エステル化合物、グリセリン脂肪酸エステル化合物、第1級アルコールエトキシレート化合物、フェノールエトキシレート化合物、ノニルフェノールエトキシレート系、オクチルフェノールエトキシレート系、ラウリルアルコールエトキシレート系、オレイルアルコールエトキシレート系、脂肪酸エステル系、アミド系、天然アルコール系、エチレンジアミン系、第2級アルコールエトキシレート系、などが挙げられる。

【0045】

前記カチオン性界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アルキルカチオン系界面活性剤、アミド型4級カチオン系界面活性剤、

10

20

30

40

50

エステル型4級カチオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0046】

前記両性界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アミンオキサイド系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤などが挙げられる。

【0047】

前記界面活性剤の前記レジストパターン厚肉化材料における含有量としては、特に制限はなく、前記樹脂、前記一般式(1)で表される化合物、前記相間移動触媒等の種類や含有量などに応じて適宜選択することができるが、例えば、前記レジストパターン厚肉化材料100質量部に対し、0.01質量部以上であるのが好ましく、反応量と面内均一性に優れる点で、0.05~2質量部がより好ましく、0.08~0.5質量部が更に好ましい。
10

前記含有量が0.01質量部未満であると、塗布性の向上には効果があるものの、レジストパターンとの反応量については、界面活性剤を入れない場合と大差がないことが多い。

【0048】

-相間移動触媒-

前記相間移動触媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機物などが挙げられ、その中でも塩基性であるものが好適に挙げられる。

前記相間移動触媒が前記レジストパターン厚肉化材料に含有されていると、レジストパターンの材料の種類に関係なく良好なかつ均一な厚肉化効果を示し、レジストパターンの材料に対する依存性が少なくなる点で有利である。なお、このような前記相間移動触媒の作用は、例えば、前記レジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化する対象であるレジストパターンが、酸発生剤を含有していても、あるいは含有していないなくても、害されることはない。
20

【0049】

前記相間移動触媒としては、水溶性であるものが好ましく、該水溶性としては、25の水100gに対し0.1g以上溶解するのが好ましい。

前記相間移動触媒の具体例としては、クラウンエーテル、アザクラウンエーテル、オニウム塩化合物などが挙げられる。

前記相間移動触媒は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、これらの中でも、水への溶解性の高さの点で、オニウム塩化合物が好ましい。
30

【0050】

前記クラウンエーテル又は前記アザクラウンエーテルとしては、例えば、18-クラウン-6(18-crown-6)、15-クラウン-5(15-crown-5)、1-アザ-18-クラウン-6(1-aza-18-crown-6)、4,13-ジアザ-18-クラウン-6(4,13-diaza-18-crown-6)、1,4,7-トリアザシクロノナン(1,4,7-triazacyclononane)等が挙げられる。

【0051】

前記オニウム塩化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、4級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、チアゾリウム塩、ホスホニウム塩、ピペラジニウム塩、エフェドリニウム塩、キニニウム塩、シンコニニウム塩、などが好適に挙げられる。
40

【0052】

前記4級アンモニウム塩としては、例えば、有機合成試薬として多用されるテトラブチルアンモニウム・ヒドロジエンサルフェート(Tetrabutylammonium hydrogensulfate)、テトラメチルアンモニウム・アセテート(Tetramethylammonium acetate)、テトラメチルアンモニウム・クロライド(Tetramethylammonium chloride)、などが挙げられる。
50

前記ピリジニウム塩としては、例えば、ヘキサデシルピリジニウム・プロマイド (Hexadecyl pyridinium bromide)、などが挙げられる。

前記チアゾリウム塩としては、例えば、3-ベンジル-5-(2-ヒドロキシエチル)-4-メチルチアゾリウム・クロライド (3-Benzyl-5-(2-hydroxyethyl)-4-methylthiazolium chloride)、などが挙げられる。

前記ホスホニウム塩としては、例えば、テトラブチルホスホニウム・クロライド (Tetrabutyl phosphonium chloride)、などが挙げられる。

前記ピペラジニウム塩としては、例えば、1,1-ジメチル-4-フェニルピペラジニウム (1,1-Dimethyl-4-phenylpiperazinium iodide)、などが挙げられる。 10

前記エフェドリニウム塩としては、例えば、(-)-N,N-ジメチルエフェドリニウム・プロマイド ((-)-N,N-Dimethylephedrinium bromide)、などが挙げられる。

前記キニニウム塩としては、例えば、N-ベンジルキニニウム・クロライド (N-Benzylquininium chloride)、などが挙げられる。

前記シンコニニウム塩としては、例えば、N-ベンジルシンコニニウム・クロライド (N-Benzylcinchoninium chloride)、などが挙げられる。

【0053】

前記相間移動触媒の前記レジストパターン厚肉化材料における含有量としては、前記樹脂等の種類・量等により異なり一概に規定することはできないが、種類・含有量等に応じて適宜選択することができ、例えば、10,000 ppm以下が好ましく、10~10,000 ppmがより好ましく、10~5,000 ppmが更に好ましく、10~3,000 ppmが特に好ましい。 20

前記相間移動触媒の含有量が、10,000 ppm以下であると、ライン系パターン等のレジストパターンをそのサイズに依存することなく厚肉化することができる点で有利である。

前記相間移動触媒の含有量は、例えば、液体クロマトグラフィーで分析することにより測定することができる。

【0054】

- 水溶性芳香族化合物 -

前記水溶性芳香族化合物としては、芳香族化合物であって水溶性を示すものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、25の水100gに対し1g以上溶解する水溶性を示すものが好ましく、25の水100gに対し3g以上溶解する水溶性を示すものがより好ましく、25の水100gに対し5g以上溶解する水溶性を示すものが特に好ましい。

前記レジストパターン厚肉化材料が該水溶性芳香族化合物を含有していると、該水溶性芳香族化合物に含まれる環状構造により、得られるレジストパターンのエッチング耐性を顕著に向上させることができる点で好ましい。

【0055】

前記水溶性芳香族化合物としては、例えば、ポリフェノール化合物、芳香族カルボン酸化合物、ベンゾフェノン化合物、フラボノイド化合物、ポルフィン、水溶性フェノキシ樹脂、芳香族含有水溶性色素、これらの誘導体、これらの配糖体、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0056】

前記ポリフェノール化合物としては、例えば、カテキン、アントシアニジン (ペラルゴジン型 (4'-ヒドロキシ)、シアニジン型 (3',4'-ジヒドロキシ)、デルフィニジン型 (3',4',5'-トリヒドロキシ))、フラバン-3,4-ジオール、プロアントシアニジン、レゾルシン、レゾルシン [4]アレーン、ピロガロール、没食子酸、などが挙げられる。 50

【0057】

前記芳香族カルボン酸化合物としては、例えば、サリチル酸、フタル酸、ジヒドロキシ安息香酸、タンニン、などが挙げられる。

【0058】

前記ベンゾフェノン化合物としては、例えば、アリザリンイエローA、体などが挙げられる。

前記フラボノイド化合物としては、例えば、フラボン、イソフラボン、フラバノール、フラボノン、フラボノール、フラバン-3-オール、オーロン、カルコン、ジヒドロカルコン、ケルセチン、などが挙げられる。

【0059】

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、前記ポリフェノール化合物が好ましく、カテキン、レゾルシンなどが特に好ましい。

【0060】

前記水溶性芳香族化合物の中でも、水溶性に優れる点で、極性基を2以上有するものが好ましく、3個以上有するものがより好ましく、4個以上有するものが特に好ましい。

前記極性基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、スルホニル基などが挙げられる。

【0061】

前記水溶性芳香族化合物の前記レジストパターン厚肉化材料における含有量としては、前記樹脂、前記一般式(1)で表される化合物、前記相間移動触媒、前記界面活性剤等の種類や含有量などに応じて適宜決定することができる。

【0062】

- 有機溶剤 -

前記有機溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アルコール系有機溶剤、鎖状エステル系有機溶剤、環状エステル系有機溶剤、ケトン系有機溶剤、鎖状エーテル系有機溶剤、環状エーテル系有機溶剤、などが挙げられる。

前記レジストパターン厚肉化材料が前記有機溶剤を含有していると、該レジストパターン厚肉化材料における、前記樹脂、前記一般式(1)で表される化合物等の溶解性を向上させることができると有利である。

前記有機溶剤は、水と混合して使用することができ、該水としては、純水(脱イオン水)などが好適に挙げられる。

【0063】

前記アルコール系有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、などが挙げられる。

前記鎖状エステル系有機溶剤としては、例えば、乳酸エチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)、などが挙げられる。

前記環状エステル系有機溶剤としては、例えば、-ブチロラクトン等のラクトン系有機溶剤、などが挙げられる。

前記ケトン系有機溶剤としては、例えば、アセトン、シクロヘキサン、ヘプタノン等のケトン系有機溶剤、などが挙げられる。

前記鎖状エーテル系有機溶剤としては、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、などが挙げられる。

前記環状エーテル系有機溶剤としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、などが挙げられる。

【0064】

これらの有機溶剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、レジストパターンの厚肉化を精細に行うことができる点で、80~200程度の沸点を有するものが好ましい。

【0065】

前記有機溶剤の前記レジストパターン厚肉化材料における含有量としては、前記樹脂、

10

20

30

40

50

前記一般式(1)で表される化合物、前記相間移動触媒、前記界面活性剤等の種類や含有量などに応じて適宜決定することができる。

【0066】

- その他の成分 -

前記その他の成分としては、本発明の効果を害しない限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、公知の各種添加剤、例えば、熱酸発生剤、アミン系、アミド系、アンモニウム塩素等に代表されるクエンチャーなどが挙げられる。

【0067】

前記その他の成分の前記レジストパターン厚肉化材料における含有量としては、前記樹脂、前記一般式(1)で表される化合物、前記相間移動触媒、前記界面活性剤等の種類や含有量などに応じて適宜決定することができる。

10

【0068】

- 使用等 -

本発明のレジストパターン厚肉化材料は、前記レジストパターン上に塗布して使用することができる。

なお、前記塗布の際、前記界面活性剤については、前記レジストパターン厚肉化材料に含有させずに、該レジストパターン厚肉化材料を塗布する前に別途に塗布してもよい。

【0069】

前記レジストパターン厚肉化材料を前記レジストパターン上に塗布し、該レジストパターンと相互作用(ミキシング)させると、該レジストパターンの表面に、前記レジストパターン厚肉化材料と前記レジストパターンとが相互作用してなる層(ミキシング層)が形成される。その結果、前記レジストパターンは、前記ミキシング層が形成された分だけ、厚肉化され、厚肉化されたレジストパターンが形成される。

20

このとき、前記レジストパターン厚肉化材料中に前記一般式(1)で表される化合物が含まれているので、前記レジストパターンの材料の種類や大きさ等に関係なく良好なかつ均一な厚肉化効果が得られ、前記レジストパターンの材料や大きさに対して、厚肉化量の依存性が少ない。

【0070】

こうして厚肉化された前記レジストパターンにより形成された前記レジスト抜けパターンの径乃至幅は、厚肉化前の前記レジストパターンにより形成されていた前記レジスト抜けパターンの径乃至幅よりも小さくなる。その結果、前記レジストパターンのパターニング時に用いた露光装置の光源の露光限界(解像限界)を超えて(前記光源に用いられる光の波長でパターニング可能な開口乃至パターン間隔の大きさの限界値よりも小さく)、より微細な前記レジスト抜けパターンが形成される。即ち、前記レジストパターンのパターニング時にArFエキシマレーザー光を用いて得られたレジストパターンに対し、本発明の前記レジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化すると、厚肉化されたレジストパターンにより形成されたレジスト抜けパターンは、例えば、あたかも電子線を用いてパターニングしたかのような微細かつ高精細なものとなる。

30

【0071】

なお、前記レジストパターンの厚肉化量は、前記レジストパターン厚肉化材料の粘度、塗布厚み、ベーク温度、ベーク時間等を適宜調節することにより、所望の範囲に制御することができる。

40

【0072】

- レジストパターンの材料 -

前記レジストパターン(本発明のレジストパターン厚肉化材料が塗布されるレジストパターン)の材料としては、特に制限はなく、公知のレジスト材料の中から目的に応じて適宜選択することができ、ネガ型、ポジ型のいずれであってもよく、例えば、g線、i線、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、電子線等でパターニング可能なg線レジスト、i線レジスト、KrFレジスト、ArFレジスト、F₂レジスト、EUVレジスト、電子線レジスト等が好適に挙げられる。これらは、化学増

50

幅型であってもよいし、非化学增幅型であってもよい。これらの中でも、K r F レジスト、A r F レジスト、アクリル系樹脂を含んでなるレジスト、などが好ましく、より微細なパターニング、スループットの向上等の観点からは、解像限界の延伸が急務とされている A r F レジスト、及びアクリル系樹脂を含んでなるレジストの少なくともいずれかがより好ましい。

【 0 0 7 3 】

前記レジストパターンの材料の具体例としては、ノボラック系レジスト、P H S 系レジスト、アクリル系レジスト、シクロオレフィン・マレイン酸無水物系（C O M A 系）レジスト、シクロオレフィン系レジスト、ハイブリッド系（脂環族アクリル系 - C O M A 系共重合体）レジストなどが挙げられる。これらは、フッ素修飾等されていてもよい。

10

【 0 0 7 4 】

前記レジストパターンの形成方法、大きさ、厚み等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、特に厚みについては、加工対象である被加工面、エッティング条件等により適宜決定することができるが、一般に 0.1 ~ 500 μm 程度である。

【 0 0 7 5 】

本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いた前記レジストパターンの厚肉化について以下に図面を参照しながら説明する。

図 1 に示すように、被加工面（基材）5 上にレジストパターン 3 を形成した後、レジストパターン 3 の表面にレジストパターン厚肉化材料 1 を付与（塗布）し、ベーク（加温及び乾燥）をして塗膜を形成する。すると、レジストパターン 3 とレジストパターン厚肉化材料 1 との界面においてレジストパターン厚肉化材料 1 のレジストパターン 3 へのミキシング（含浸）が起こり、図 2 に示すように、内層レジストパターン 10 b（レジストパターン 3 ）とレジストパターン厚肉化材料 1 との界面において前記ミキシング（含浸）した部分が反応して表層（ミキシング層）10 a が形成される。このとき、レジストパターン厚肉化材料 1 中に前記一般式（1）で表される化合物が含まれているので、内層レジストパターン 10 b（レジストパターン 3 ）の大きさに左右されず（依存せず）安定にかつ均一に内層レジストパターン 10 b（レジストパターン 3 ）が厚肉化される。

20

【 0 0 7 6 】

この後、図 3 に示すように、現像処理を行うことによって、付与（塗布）したレジストパターン厚肉化材料 1 の内、レジストパターン 3 と相互作用（ミキシング）していない部分乃至相互作用（ミキシング）が弱い部分（水溶性の高い部分）が溶解除去され、均一に厚肉化された厚肉化レジストパターン 10 が形成（現像）される。

30

なお、前記現像処理は、水現像であってもよいし、アルカリ現像液による現像であってもよいが、必要に応じて界面活性剤を水やアルカリ現像液に含有させたものを用いることも適宜可能であり、その詳細については後述する。

【 0 0 7 7 】

厚肉化レジストパターン 10 は、内層レジストパターン 10 b（レジストパターン 3 ）の表面に、レジストパターン厚肉化材料 1 が反応して形成された表層（ミキシング層）10 a を有してなる。厚肉化レジストパターン 10 は、レジストパターン 3 に比べて表層（ミキシング層）10 a の厚み分だけ厚肉化されているので、厚肉化レジストパターン 10 により形成されるレジスト抜けパターンの大きさ（隣接する厚肉化レジストパターン 10 間の距離、又は、厚肉化レジストパターン 10 により形成されたホールパターンの開口径）は、厚肉化前のレジストパターン 3 により形成されるレジスト抜けパターンの前記大きさよりも小さい。このため、レジストパターン 3 を形成する時の露光装置における光源の露光限界（解像限界）を超えて前記レジスト抜けパターンを微細に形成することができる。即ち、例えば、A r F エキシマレーザー光を用いて露光した場合にもかかわらず、例えば、あたかも電子線を用いて露光したかのような、微細な前記レジスト抜けパターンを形成することができる。厚肉化レジストパターン 10 により形成される前記レジスト抜けパターンは、レジストパターン 3 により形成される前記レジスト抜けパターンよりも微細か

40

50

つ高精細である。

【0078】

厚肉化レジストパターン10における表層（ミキシング層）10aは、レジストパターン厚肉化材料1により形成される。レジストパターン厚肉化材料1における前記一般式（1）で表される化合物が芳香族環を有するので、レジストパターン3（内層レジストパターン10b）がエッティング耐性に劣る材料であっても、得られる厚肉化レジストパターン10はエッティング耐性に優れ、レジストパターン厚肉化材料1が前記環状構造を一部に含有する樹脂等の前記環状構造を含む場合には、エッティング耐性が更に向上する。

【0079】

本発明のレジストパターン厚肉化材料は、レジストパターンを厚肉化し、露光限界を超えて前記レジスト抜けパターンを微細化するのに好適に使用することができる。また、本発明のレジストパターン厚肉化材料は、本発明のレジストパターンの形成方法、本発明の半導体装置の製造方法などに特に好適に使用することができる。

【0080】

また、本発明のレジストパターン厚肉化材料における、前記一般式（1）で表される化合物が芳香族環を有するので、プラズマ等に晒され、表面のエッティング耐性を向上させる必要がある樹脂等により形成されたレジストパターンの被覆化乃至厚肉化に好適に使用することができる。更に本発明のレジストパターン厚肉化材料が前記環状構造を一部に含有する樹脂等の前記環状構造を含む場合には、該レジストパターンの被覆化乃至厚肉化により好適に使用することができる。

なお、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いると、例えば、該レジストパターン厚肉化材料にアルカリ性物質を添加してpHを10以上のアルカリ性にして使用した場合や、露光後1年間クリーンルーム外の通常雰囲気下に放置したレジストパターンに対して使用した場合にも、このような操作を行わなかったときと同程度の厚肉化が可能である。また、酸や酸発生剤等を含有しない、例えば、ポリメチルメタクリレートからなる非化学增幅型レジストを用い、電子線露光により形成したレジストパターンに対して使用しても、化学增幅型レジストと同様に厚肉化させることができる。これらの事実から、酸を利用するRELA CS剤とは異なる反応形態をとっていることが容易に理解できる。

【0081】

（レジストパターンの形成方法）

本発明のレジストパターンの形成方法においては、レジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように本発明の前記レジストパターン厚肉化材料を塗布することを含み、好ましくは、該塗布の前に、前記レジストパターンの全面に対して紫外線光及び電離放射線のいずれかを照射することを含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の処理を含む。

【0082】

前記レジストパターンの材料としては、本発明の前記レジストパターン厚肉化材料において上述したものが好適に挙げられる。

前記レジストパターンは、公知の方法に従って形成することができる。

前記レジストパターンは、被加工面（基材）上に形成することができ、該被加工面（基材）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、該レジストパターンが半導体装置に形成される場合には、該被加工面（基材）としては、半導体基材表面が挙げられ、具体的には、シリコンウェハ等の基板、各種酸化膜等が好適に挙げられる。

【0083】

前記レジストパターン厚肉化材料の塗布の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて公知の塗布方法の中から適宜選択することができ、例えば、スピンドル法などが好適に挙げられる。該スピンドル法の場合、その条件としては例えば、回転数が100～10,000 rpm程度であり、800～5,000 rpmが好ましく、時間が1秒～10分程度であり、1秒～90秒が好ましい。

10

20

30

40

50

【0084】

前記塗布の際の塗布厚みとしては、通常、100~10,000 (10~1,000 nm) 程度であり、1,000~5,000 (100~500 nm) 程度が好ましい。

【0085】

なお、前記塗布の際、前記界面活性剤については、前記レジストパターン厚肉化材料に含有させずに、該レジストパターン厚肉化材料を塗布する前に別途に塗布してもよい。

【0086】

前記レジストパターン厚肉化材料の塗布の前に、必要に応じて前記レジストパターンの全面に対して紫外線光及び電離放射線のいずれかを照射すること（以下、「前露光処理」と称することがある）もウエハ面内の前記レジストパターンの表面状態をそろえる観点から好ましい。この場合、その後に前記レジストパターン厚肉化材料を塗布すると、パターンの疎密差による厚肉化量の差を低減することができ、目的のサイズのレジストパターンを安定かつ効率的に得ることができる。すなわち、レジストパターンが疎な領域（レジストパターンの間隔が長い領域）とレジストパターンが密な領域（レジストパターンの間隔が短い領域）とを有する、パターン間隔が異なるレジストパターンや、種々のサイズが混在したレジストパターンを厚肉化した場合、その疎密差や大きさにより、厚肉化量が異なるという問題があった。これは、パターン毎に露光時の光強度分布が異なり、前記レジストパターンの現像では表面化しない程度のわずかな表面状態の差（かぶり露光量の差）が、前記レジストパターンと前記レジストパターン厚肉化材料とが相互作用して形成されるミキシング層の形成し易さに影響するためであり、前記レジストパターン厚肉化材料を塗布する前に前記レジストパターンの全面に対して、前記紫外線光又は前記電離放射線を照射すると、前記レジストパターンの表面状態を均一化することができ、前記パターンの疎密差や大きさなどに依存することなく、前記レジストパターンの厚肉化量を均一化することができる。

10

【0087】

前記紫外線光及び前記電離放射線としては、特に制限はなく、照射する前記レジストパターンの材料の感度波長に応じて適宜選択することができる。具体的には、高圧水銀ランプ又は低圧水銀ランプから生じるプロードバンドの紫外線光のほか、g線（波長436 nm）、i線（波長365 nm）、KrFエキシマレーザー光（波長248 nm）、ArFエキシマレーザー光（波長193 nm）、F₂エキシマレーザー光（波長157 nm）、EUV光（波長5~15 nmの軟X線領域）、あるいは、電子線、X線などが挙げられる。なお、製造装置の構造上、これらの中から、前記レジストパターンの形成において露光時に使用する紫外線光又は電離放射線と同一のものを選択するのが好ましい。

20

前記紫外線光及び前記電離放射線の前記レジストパターンへの照射量（露光量）としては、特に制限はなく、使用する前記紫外線光又は前記電離放射線の種類に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記レジストパターンの形成に必要とされる照射量（露光量）に対して、0.1~20%が好ましい。

30

前記照射量が、0.1%未満であると、前記レジストパターンの表面状態の均一化効果が生じにくいことがあり、20%を超えると、必要充分以上に前記レジストパターンに光反応が生じてしまい、前記レジストパターンの上部の形状劣化やパターンの部分消失が生じやすくなることがある。

40

なお、一定の前記照射量で前記紫外線光又は前記電離放射線を照射する限り、その方法としては、特に制限はなく、強い光を使用した場合には短時間で、弱い光を使用した場合には長時間で、また、露光感度の高いレジスト材料を用いた場合には露光量（照射量）を少なく、露光感度の低いレジスト材料を用いた場合には露光量（照射量）を多くするなど適宜調節し、それぞれ行うことができる。

【0088】

また、前記レジストパターン厚肉化材料の塗布の際乃至その後で、塗布した前記レジストパターン厚肉化材料をプリベーク（加温及び乾燥）を行い、該レジストパターンと前記レジストパターン厚肉化材料との界面において該レジストパターン厚肉化材料の該レジス

50

トパターンへのミキシング（含浸）を効率よく生じさせることができる。

なお、前記プリベーク（加温及び乾燥）の条件、方法等としては、レジストパターンを軟化させない限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、その回数としては、1回であってもよいし、2回以上であってもよい。2回以上の場合、各回におけるプリベークの温度は、一定であってもよいし、異なっていてもよく、前記一定である場合、40～150程度が好ましく、70～120がより好ましく、また、その時間としては、10秒～5分程度が好ましく、40秒～100秒がより好ましい。

【0089】

また、必要に応じて、前記プリベーク（加温及び乾燥）の後で、塗布した前記レジストパターン厚肉化材料の反応を促進する反応ベークを行うことも、前記レジストパターンとレジストパターン厚肉化材料との界面において前記ミキシング（含浸）した部分の反応を効率的に進行させることもできる等の点で好ましい。

10

なお、前記反応ベークの条件、方法等としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記プリベーク（加温及び乾燥）よりも通常高い温度条件が採用される。前記反応ベークの条件としては、例えば、温度が70～150程度であり、90～130が好ましく、時間が10秒～5分程度であり、40秒～100秒が好ましい。

【0090】

更に、前記反応ベークの後で、塗布した前記レジストパターン厚肉化材料に対し、現像処理を行うのが好ましい。この場合、塗布したレジストパターン厚肉化材料の内、前記レジストパターンと相互作用（ミキシング）及び反応していない部分乃至相互作用（ミキシング）が弱い部分（水溶性の高い部分）を溶解除去し、厚肉化レジストパターンを現像する（得る）ことができる点で好ましい。

20

【0091】

前記現像処理としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、水現像であってもよいし、アルカリ現像であってもよく、界面活性剤を含む水や、界面活性剤を含むアルカリ現像液を用いて行うことも好ましい。この場合、前記レジストパターン厚肉化材料と前記レジストパターンとの界面における厚肉化効果の面内均一性の向上を図り、残渣や欠陥の発生を低減することができる。

【0092】

30

前記界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ナトリウム塩、カリウム塩等の金属イオンを含有しない点で、非イオン性界面活性剤が好適に挙げられる。

前記非イオン性界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、具体的には、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン縮合物化合物、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレン誘導体化合物、シリコーン化合物、ソルビタン脂肪酸エステル化合物、グリセリン脂肪酸エステル化合物、アルコールエトキシレート化合物、フェノールエトキシレート化合物などが好適に挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。なお、イオン性界面活性剤であっても、非金属塩系のものであれば使用することは可能である。

40

【0093】

前記界面活性剤の水（現像原液）における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.001～1質量%が好ましく、0.05～0.5質量%が好ましい。

前記含有量が、0.001質量%未満であると、前記界面活性剤による効果が少なく、1質量%を超えると、現像液の溶解力が大きくなり過ぎるためスペースが広がってしまったり、パターンエッジが丸くなるなどの形状、及び前記レジスト抜けパターンの縮小量に与える影響も大きくなるほか、泡の発生による残渣や欠陥が発生しやすくなることがある。

50

【0094】

前記アルカリ現像液としては、特に制限はなく、半導体装置の製造に用いられる公知のものの中から適宜選択することができるが、四級水酸化アンモニウム水溶液、コリン水溶液などが好適に挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、低コストで汎用性が高い点で、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液が好ましい。

また、前記アルカリ現像液に、必要に応じて前記界面活性剤を添加してもよい。この場合、前記界面活性剤の前記アルカリ現像液における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、上記同様、0.001～1質量%が好ましく、0.05～0.5質量%がより好ましい。

10

【0095】

ここで、本発明のレジストパターンの形成方法について以下に図面を参照しながら説明する。

図4に示すように、被加工面(基材)5上にレジスト材3aを塗布した後、図5Aに示すように、これをパターニングしてレジストパターン3を形成する。その後、図5Bに示すように、得られたレジストパターン3の全面に対して露光光を照射するのが好ましい。次いで、図6に示すように、レジストパターン3の表面にレジストパターン厚肉化材料1を塗布し、ベーク(加温及び乾燥)をして塗膜を形成する。すると、レジストパターン3とレジストパターン厚肉化材料1との界面においてレジストパターン厚肉化材料1のレジストパターン3への相互作用(ミキシング(含浸))が起り、図7に示すように、レジストパターン3とレジストパターン厚肉化材料1との界面において前記相互作用(ミキシング(含浸))した部分が反応等の相互作用をする。この後、図8に示すように、現像処理を行うと、塗布したレジストパターン厚肉化材料1の内、レジストパターン3と反応していない部分乃至相互作用(ミキシング)が弱い部分(水溶性の高い部分)が溶解除去され、内層レジストパターン10b(レジストパターン3)上に表層10aを有してなる厚肉化レジストパターン10が形成(現像)される。

20

なお、前記現像処理は、水現像であってもよいし、アルカリ水溶液による現像であってもよく、前記界面活性剤を含む水や、前記界面活性剤を含むアルカリ現像液を用いて行うことも好ましい。

【0096】

30

厚肉化レジストパターン10は、レジストパターン厚肉化材料1により厚肉化され、内層レジストパターン10b(レジストパターン3)の表面に、レジストパターン厚肉化材料1が反応して形成された表層10aを有してなる。このとき、レジストパターン厚肉化材料1は、前記一般式(1)で表される化合物を含有しているので、レジストパターン3の大きさや材料の種類に関係なく良好かつ均一に厚肉化レジストパターン10は、厚肉化される。レジストパターン10は、レジストパターン3(内層レジストパターン10b)に比べて表層10aの厚み分だけ厚肉化されているので、厚肉化レジストパターン10により形成されるレジスト抜けパターンの幅は、レジストパターン3(内層レジストパターン10b)により形成されるレジスト抜けパターンの幅よりも小さく、厚肉化レジストパターン10により形成される前記レジスト抜けパターンは微細である。

40

【0097】

厚肉化レジストパターン10における表層10aは、レジストパターン厚肉化材料1により形成され、レジストパターン厚肉化材料1における、前記一般式(1)で表される化合物が芳香族環を有するので、レジストパターン3(内層レジストパターン10b)がエッティング耐性に劣る材料であっても、その表面にエッティング耐性に優れる表層(ミキシング層)10aを有する厚肉化レジストパターン10を形成することができる。また、レジストパターン厚肉化材料1が前記環状構造を一部に含有する樹脂等の前記環状構造を一部に含有する樹脂等の前記環状構造を含む場合には、表層(ミキシング層)10aのエッティング耐性が更に向上する。

【0098】

50

本発明のレジストパターンの形成方法により製造されたレジストパターン（「厚肉化レジストパターン」と称することがある）は、前記レジストパターンの表面に本発明の前記レジストパターン厚肉化材料が相互作用（ミキシング）して形成された表層を有してなる。該レジストパターン厚肉化材料は、芳香族環を有する前記一般式（1）で表される化合物を含むので、前記レジストパターンがエッティング耐性に劣る材料であったとしても、該レジストパターンの表面にエッティング耐性に優れる表層（ミキシング層）を有する厚肉化レジストパターンを効率的に製造することができ、前記レジストパターン厚肉化材料が前記環状構造を一部に含有する樹脂等の前記環状構造を含む場合には、エッティング耐性を更に向上させることができる。また、本発明のレジストパターンの形成方法により製造された厚肉化レジストパターンは、前記レジストパターンに比べて前記表層（ミキシング層）の厚み分だけ厚肉化されているので、製造された厚肉化レジストパターン 10 により形成される前記レジスト抜けパターンの大きさ（径、幅等）は、前記レジストパターンにより形成されるレジスト抜けパターンの大きさ（径、幅等）よりも小さいため、本発明のレジストパターンの形成方法によれば、微細な前記レジスト抜けパターンを効率的に製造することができる。

【0099】

前記厚肉化レジストパターンは、エッティング耐性に優れていることが好ましく、前記レジストパターンに比しエッティング速度（nm/min）が同等以上であるのが好ましい。具体的には、同条件下で測定した場合における、前記表層（ミキシング層）のエッティング速度（nm/min）と前記レジストパターンのエッティング速度（nm/min）との比（レジストパターン / 表層（ミキシング層））が、1.1以上であるのが好ましく、1.2以上であるのがより好ましく、1.3以上であるのが特に好ましい。

なお、前記エッティング速度（nm/min）は、例えば、公知のエッティング装置を用いて所定時間エッティング処理を行い試料の減膜量を測定し、単位時間当たりの減膜量を算出することにより測定することができる。

前記表層（ミキシング層）は、本発明の前記レジストパターン厚肉化材料を用いて好適に形成することができ、エッティング耐性の更なる向上の観点からは前記環状構造を一部に有してなる樹脂等の前記環状構造を含むのが好ましい。

【0100】

前記表層（ミキシング層）が前記環状構造を含むか否かについては、例えば、該表層（ミキシング層）につきIR吸収スペクトルを分析すること等により確認することができる。

【0101】

本発明のレジストパターンの形成方法は、各種のレジスト抜けパターン、例えば、ライン&スペースパターン、ホールパターン（コンタクトホール用など）、トレンチ（溝）パターン、などの形成に好適であり、該レジストパターンの形成方法により形成された厚肉化レジストパターンは、例えば、マスクパターン、レチクルパターンなどとして使用することができ、金属プラグ、各種配線、磁気ヘッド、LCD（液晶ディスプレイ）、PDP（プラズマディスプレイパネル）、SAWフィルタ（弹性表面波フィルタ）等の機能部品、光配線の接続に利用される光部品、マイクロアクチュエータ等の微細部品、半導体装置の製造に好適に使用することができ、後述する本発明の半導体装置の製造方法に好適に使用することができる。

【0102】

（半導体装置の製造方法）

本発明の半導体装置の製造方法は、レジストパターン形成工程と、パターニング工程とを含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程とを含む。

【0103】

前記レジストパターン形成工程は、被加工面上に、本発明の前記レジストパターンの形成方法を用いてレジストパターンを形成する工程であり、前記被加工面上にレジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように本発明の前記レジストパターン厚 50

肉化材料を塗布することにより該レジストパターンを厚肉化する工程である。該レジストパターン形成工程により、厚肉化された厚肉化レジストパターンが前記被加工面上に形成される。

該レジストパターン形成工程における詳細は、本発明の前記レジストパターンの形成方法と同様である。

なお、前記被加工面としては、半導体装置における各種部材の表面層が挙げられるが、シリコンウエハ等の基板乃至その表面、各種酸化膜などが好適に挙げられる。前記レジストパターンは上述した通りである。前記塗布の方法は上述した通りである。また、該塗布の後では、上述のプリベーカー、反応ベーカー等を行うのが好ましい。

【0104】

10

前記パターニング工程は、前記レジストパターン形成工程により形成した前記厚肉化レジストパターンをマスク等として用いて（マスクパターン等として用いて）エッチングを行うことにより、前記被加工面をパターニングする工程である。

前記エッチングの方法としては、特に制限はなく、公知の方法の中から目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ドライエッチングが好適に挙げられる。該エッチングの条件としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0105】

前記その他の工程としては、例えば、界面活性剤塗布工程、現像処理工程などが好適に挙げられる。

【0106】

20

前記界面活性剤塗布工程は、前記厚肉化レジストパターン形成工程の前に、前記レジストパターンの表面に前記界面活性剤を塗布する工程である。

【0107】

前記界面活性剤としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、上述したものが好適に挙げられ、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン縮合物化合物、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレン誘導体化合物、ソルビタン脂肪酸エステル化合物、グリセリン脂肪酸エステル化合物、第1級アルコールエトキシレート化合物、フェノールエトキシレート化合物、ノニルフェノールエトキシレート系、オクチルフェノールエトキシレート系、ラウリルアルコールエトキシレート系、オレイルアルコールエトキシレート系、脂肪酸エステル系、アミド系、天然アルコール系、エチレンジアミン系、第2級アルコールエトキシレート系、アルキルカチオン系、アミド型4級カチオン系、エステル型4級カチオン系、アミンオキサイド系、ベタイン系、などが挙げられる。

30

【0108】

前記現像処理工程は、前記レジストパターン形成工程の後であって前記パターニング工程の前に、塗布したレジストパターン厚肉化材料の現像処理を行う工程である。なお、前記現像処理は、上述した通りである。

本発明の半導体装置の製造方法によると、例えば、フラッシュメモリ、DRAM、FRAM、等を始めとする各種半導体装置を効率的に製造することができる。

【実施例】

40

【0109】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0110】

（実施例1）

- レジストパターン厚肉化材料の調製 -

表1に示す組成を有するレジストパターン厚肉化材料A～Tを調製した。

なお、表1において、「厚肉化材料」は、レジストパターン厚肉化材料を意味し、「A」～「T」は、前記レジストパターン厚肉化材料A～Tに対応している。前記レジストパターン厚肉化材料A～Tの内、前記レジストパターン厚肉化材料A、B、及びPは比較例

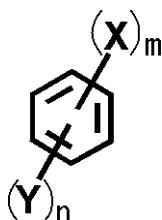
50

に相当し、前記レジストパターン厚肉化材料C～O及びQ～Tは実施例（本発明）に相当する。表1中のカッコ内の数値の単位は、「質量（g）」を表す。

前記レジストパターン厚肉化材料C～O及びQ～Tの「一般式（1）表される化合物」の欄における、ベンジルアルコール、ベンジルアミン、及びこれらの誘導体は、下記一般式（1）で表される化合物である。

【0111】

【化9】



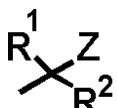
一般式（1）

10

ただし、前記一般式（1）中、Xは下記構造式（1）で表される官能基を表す。Yは水酸基、アミノ基、アルキル基置換アミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、及びアルキル基の少なくともいずれかを表し、前記置換の数は0～3の整数である。mは1以上の整数を表し、nは0以上の整数を表す。

【0112】

【化10】



構造式（1）

20

ただし、前記構造式（1）中、R¹及びR²は、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、水素又は置換基を表す。Zは水酸基、アミノ基、アルキル基置換アミノ基、及びアルコキシ基の少なくともいずれかを表し、前記置換の数は0～3の整数である。

【0113】

また、「樹脂」の欄における「PVA」は、ポリビニルアルコール樹脂（「PVA-205C」；クラレ製）を表し、「KW-3」は、ポリビニルアセタール樹脂（積水化学社製）を表す。「界面活性剤」の欄における、「PC-6」は、非イオン性界面活性剤（旭電化製、多核フェノール系界面活性剤）を表し、「SO-145」は、非イオン性界面活性剤（旭電化製、第2級アルコールエトキシレート系界面活性剤）を表す。

30

また、溶剤成分として、前記レジストパターン厚肉化材料A～K、M、及びQ～Sでは純水（脱イオン水）9.6gを使用し、純水（脱イオン水）と、前記有機溶剤としてのイソプロピルアルコールとの混合液（質量（g）比が前記レジストパターン厚肉化材料P及びTでは純水（脱イオン水）：イソプロピルアルコール=9.8.6（g）：0.4（g））、前記レジストパターン厚肉化材料L、N、及びOでは純水（脱イオン水）：イソプロピルアルコール=9.5.5（g）：0.5（g））を使用した。

【0114】

【表1】

厚肉化 材料	樹脂(質量部)	一般式(1)で表される化合物 (質量部)	溶剤(質量部)	界面活性剤(質量部)	
A	PVA(4)	—	純水(96)	—	
B	PVA(4)	—	純水(96)	SO-145(0.05)	
C	PVA(4)	ベンジルアルコール(1)	純水(96)	—	
D	PVA(4)	2-ヒドロキシ ベンジルアルコール(1)	純水(96)	—	10
E	PVA(4)	2-ヒドロキシ ベンジルアルコール(2)	純水(96)	—	
F	PVA(4)	4-ヒドロキシ ベンジルアルコール(1)	純水(96)	—	
G	PVA(4)	2-ヒドロキシ ベンジルアルコール(1)	純水(96)	PC-6(0.08)	
H	PVA(4)	2-ヒドロキシ ベンジルアルコール(1)	純水(96)	SO-145(0.05)	
I	PVA(4)	2-アミノ ベンジルアルコール(1)	純水(96)	—	20
J	PVA(4)	4-アミノ ベンジルアルコール(1)	純水(96)	—	
K	PVA(4)	2, 4-ジヒドロキシ ベンジルアルコール(1)	純水(96)	PC-6(0.25)	
L	PVA(4)	2-メトキシ ベンジルアミン(1)	純水(95.5)+ IPA(0.5)	—	
M	KW-3(16)	2-ヒドロキシ ベンジルアルコール(1)	純水(96)	—	
N	KW-3(16)	2-ヒドロキシ ベンジルアルコール(1)	純水(95.5)+ IPA(0.5)	PC-6(0.08)	30
O	KW-3(16)	2-ヒドロキシ ベンジルアルコール(1)	純水(95.5)+ IPA(0.5)	SO-145(0.25)	
P	KW-3(16)	—*1	純水(98.6)+ IPA(0.4)	PC-6(0.25)	
Q	PVA(4)	1, 4-ベンゼンジメタノール(1)	純水(96)	—	
R	PVA(4)	1-フェニル-1, 2-エタン ジオール(1)	純水(96)	—	
S	PVA(4)	4-メキシメチルフェノール(1)	純水(96)	—	
T	KW-3(16)	2-ヒドロキシ ベンジルアルコール(1.35)	純水(98.6)+ IPA(0.4)	PC-6(0.25)	40

表1中、前記レジストパターン厚肉化材料Pにおける、「一般式(1)で表される化合物」の欄の*1では、前記一般式(1)で表される化合物の代わりに、架橋剤としてのテトラメトキシメチルグリコールウリルを1.35質量部添加した。

【0115】

-レジストパターンの形成-

以上により調製した本発明のレジストパターン厚肉化材料A～Tを、前記A～Fレジスト(「AR1244J」；JSR社製)により形成したホールパターン(表2における「厚肉化前のレジスト抜けパターンサイズ」で示される開口径を有する)上に、スピンドル法により、初めに1,000 rpm/5sの条件で、次に3,500 rpm/40sの

条件で塗布した後、110 / 60 s の条件でベークを行った後、純水でレジストパターン厚肉化材料 A ~ T を 60 秒間リヌスし、相互作用（ミキシング）していない未反応部を除去し、レジストパターン厚肉化材料 A ~ T により厚肉化したレジストパターンを現像させることにより、厚肉化レジストパターンを形成した。

得られた厚肉化レジストパターンにより形成された前記レジスト抜けパターンのサイズ（表 2 における「厚肉化後のレジスト抜けパターンサイズ」）について、初期パターンサイズ（厚肉化前のレジストパターンにより形成された前記レジスト抜けパターンのサイズを意味し、表 2 における「厚肉化前のレジスト抜けパターンサイズ」のこと）と共に表 2 に示した。なお、表 2 において、「A」～「T」は、前記レジストパターン厚肉化材料 A ~ T に対応する。

【0116】

【表 2】

厚肉化材料	厚肉化前のレジスト抜けパターンサイズ(nm)	厚肉化後のレジスト抜けパターンサイズ(nm)
A	108.5	105.2
B	112.3	114.1
C	106.8	96.6
D	109.7	87.7
E	106.6	78.4
F	109.5	99.3
G	108.2	78.8
H	107.0	84.0
I	106.2	85.4
J	107.0	86.2
K	108.5	75.3
L	106.9	88.9
M	105.5	82.5
N	109.1	78.9
O	110.3	80.8
P	107.5	74.2
Q	110.5	74.6
R	107.1	92.0
S	108.2	90.1
T	106.0	76.0

【0117】

以上により調製したレジストパターン厚肉化材料 T 及び P を、前記 A ~ F レジスト（「A R 1 2 4 4 J」；JSR 社製）により形成した、様々なサイズ（表 3 における「厚肉化前のレジスト抜けパターンサイズ」の欄に記載のサイズ、即ち 110 nm、200 nm、300 nm 及び 500 nm）を有するスペース（溝）パターン上に、スピンドルコート法により、初めに 1,000 rpm / 5 s の条件で、次に 3,500 rpm / 40 s の条件で塗布し、110 / 60 s の条件でベークを行った後、純水でレジストパターン厚肉化材料

10

20

30

40

50

T 及び P を 60 秒間リノンスし、相互作用（ミキシング）しなかった未反応部を除去し、レジストパターン厚肉化材料 T 及び P により厚肉化したレジストパターンを現像させることにより、厚肉化レジストパターンを形成した。

【 0 1 1 8 】

得られた厚肉化レジストパターンにより形成された前記レジスト抜けパターンのサイズの縮小量 (nm) (表 3 における「厚肉化後のレジスト抜けパターンサイズ」と「厚肉化前のレジスト抜けパターンサイズ」との差) について、初期パターンサイズ (厚肉化前のレジストパターンにより形成された前記レジスト抜けパターンのサイズを意味し、表 3 における「厚肉化前のレジスト抜けパターンサイズ」のこと) と共に表 3 に示した。なお、表 3 において、「T」及び「P」は、前記レジストパターン厚肉化材料 T 及び P に対応する。

【 0 1 1 9 】

【表 3】

厚肉化前のレジスト 抜けパターンサイズ(nm)	厚肉化後のレジスト 抜けパターンサイズの縮小量(nm)	
	厚肉化材料T	厚肉化材料P
110	22.5	22.3
200	22.7	30.5
300	23.5	45.2
500	26.3	56.5

【 0 1 2 0 】

次に、レジストパターン厚肉化材料 T 及び P を、前記 A r F レジスト（「 A R 1 2 4 4 J 」； J S R 社製）により形成した、様々なサイズ（表 4 における「厚肉化前のレジスト抜けパターンサイズ」の欄に記載のサイズ、即ち 110 nm、200 nm、及び 300 nm）を有するホールパターン上に、スピンドルコート法により、初めに 1,000 rpm / 5 s の条件で、次に 3,500 rpm / 40 s の条件で塗布し、110 / 60 s の条件でペークを行った後、純水でレジストパターン厚肉化材料 T 及び P を 60 秒間リノンスし、相互作用（ミキシング）しなかった未反応部を除去し、レジストパターン厚肉化材料 T 及び P により厚肉化したレジストパターンを現像させることにより、厚肉化レジストパターンを形成した。

【 0 1 2 1 】

得られた厚肉化レジストパターンにより形成された前記レジスト抜けパターンのサイズの縮小量 (nm) (表 4 における「厚肉化後のレジスト抜けパターンサイズ」と「厚肉化前のレジスト抜けパターンサイズ」との差) について、初期パターンサイズ (厚肉化前のレジストパターンにより形成された前記レジスト抜けパターンのサイズを意味し、表 4 における「厚肉化前のレジスト抜けパターンサイズ」のこと) と共に表 4 に示した。なお、表 4 において、「T」及び「P」は、前記レジストパターン厚肉化材料 T 及び P に対応する。

【 0 1 2 2 】

10

20

30

40

【表4】

厚肉化前のレジスト 抜けパターンサイズ(nm)	厚肉化後のレジスト 抜けパターンサイズの縮小量(nm)	
	厚肉化材料T	厚肉化材料P
110	30.0	33.3
200	30.7	45.8
300	28.5	65.2

【0123】

10

本発明のレジストパターン厚肉化材料を、ホールパターンの形成に用いると、ホールパターン内径を狭くすることができる判った。一方、前記一般式(1)で表される化合物を含まない、比較例のレジストパターン厚肉化材料A及びBを、ホールパターンの形成に用いると、該ホールパターンの内径は殆ど変化がなく、狭くすることができないことが判った(表2参照)。

また、本発明のレジストパターン厚肉化材料Tを、ライン&スペースパターンの形成に用いると、該ライン&スペースパターンのサイズに対する依存性がない状態で、該スペースパターンを狭く均一に微細にすることことができ、ホールパターンの形成に用いると、該ホールパターンのサイズに対する依存性がない状態で、該ホールパターンを厚肉化し、ホールパターン内径を縮小させることができることが判った(表3及び表4参照)。

20

一方、ウリル系架橋剤を含む従来のレジストパターン厚肉化材料である、比較例のレジストパターン厚肉化材料Pを、ライン&スペースパターン及びホールパターンの形成に用いると、該ライン&スペースパターン及びホールパターンのサイズに対する依存性があり、前記初期のレジスト抜けパターンサイズが大きくなるほど、前記厚肉化後のレジスト抜けパターンサイズの縮小量が増大し、該ライン&スペースパターン及びホールパターンを均一に厚肉化することができないことが判った(表3及び表4参照)。

【0124】

次に、本発明のレジストパターン厚肉化材料Eを、非化学增幅型電子線レジスト(「N a n o 4 9 5 P M M A」；米MicroChem社製)を用い、電子線露光により形成した、開口径580nmの開口(ホール)を有するホールパターン上に、スピンドル法により、初めに1,000rpm/5sの条件で、次に3,500rpm/40sの条件で塗布した後、110/60sの条件でベークを行った後、純水でレジストパターン厚肉化材料Eを60秒間リノスし、相互作用(ミキシング)していない未反応部を除去し、レジストパターン厚肉化材料Eにより厚肉化したレジストパターンを現像させることにより、厚肉化レジストパターンを形成した。得られた厚肉化レジストパターンにより形成された前記レジスト抜けパターンのサイズは400nmであった。

30

本発明のレジストパターン厚肉化材料は、非化学增幅型電子線レジストに対しても厚肉化可能であり、このことから、レジストパターン内の酸を利用して厚肉化を行うものではなく、前記相互作用(ミキシング)は、酸の拡散による架橋反応ではないことが判った。

【0125】

40

レジストパターン厚肉化材料T及びPを、前記ArFレジスト(「AR1244J」；JSR社製)により形成した、開口径110nmの開口(ホール)を有するホールパターン上に、スピンドル法により、初めに1,000rpm/5sの条件で、次に3,500rpm/40sの条件で塗布し、様々な温度(表5における「ベーク温度」の欄に記載の温度、即ち、90、110、130、及び150)の条件で、60秒間にわたってベークを行った後、純水でレジストパターン厚肉化材料T及びPを60秒間リノスし、相互作用(ミキシング)しなかった未反応部を除去し、レジストパターン厚肉化材料T及びPにより厚肉化したレジストパターンを現像させることにより、厚肉化レジストパターンを形成した。

【0126】

50

得られた厚肉化レジストパターンにより形成された前記レジスト抜けパターンのサイズの縮少量 (nm) (表5における「厚肉化後のレジスト抜けパターンサイズ」と「厚肉化前のレジスト抜けパターンサイズ」との差)について、前記ピーク温度と共に表5に示した。なお、表5において、「T」及び「P」は、前記レジストパターン厚肉化材料T及びPに対応する。

【0127】

【表5】

ピーク温度(°C)	厚肉化後のレジスト 抜けパターンサイズの縮少量(nm)	
	厚肉化材料T	厚肉化材料P
90	21.0	18.5
110	30.0	33.3
130	35.5	58.2 ^{*2}
150	43.3	— ^{*3}

表5中、*2では前記レジスト抜けパターンに残渣が生じ、*3では架橋反応により未開口となっていた。

【0128】

表5の結果より、本発明のレジストパターン厚肉化材料Tは、架橋反応により厚肉化を行わないため、ピーク温度の許容幅が大きく、広い温度範囲で有効に使用可能であることが判った。一方、ウリル系架橋剤を含む従来のレジストパターン厚肉化材料である、比較例のレジストパターン厚肉化材料Pを、ホールパターンの形成に用いると、130では残渣が生じ、150では架橋反応により開口(ホール)が塞がってしまうことが判った。

【0129】

次に、シリコン基板上に形成したレジストの表面に、本発明のレジストパターン厚肉化材料C、I、及びKを塗布して厚みが0.5μmである表層を形成した。これらの表層と、比較のための前記Krfレジスト(シブレイ社製、UV-6)と、比較のためのポリメチルメタクリレート(PMMA)とに対し、エッチャング装置(平行平板型RIE装置、富士通(株)製)を用いて、Pμ=200W、圧力=0.02Torr、CF₄ガス=100sccmの条件下で3分間エッチャングを行い、サンプルの減膜量を測定し、エッチャングレートを算出し、前記Krfレジストのエッチャングレートを基準として相対評価を行った。結果を表6に示す。

【0130】

【表6】

材料	エッチャングレート (nm/min)	レート比
UV-6	630	1.00
PMMA	781	1.24
C	624	0.99
I	618	0.98
K	617	0.98

【0131】

表6に示す結果から、本発明のレジストパターン厚肉化材料では、芳香族環を有し前記一般式(1)で表される化合物を含有するため、前記Krfレジストに近く、前記PMM-Aより顕著に優れたエッチャング耐性を有することが判った。

10

20

30

40

50

【0132】

(実施例2)

- レジストパターン厚肉化材料の調製 -

表7に示す組成を有するレジストパターン厚肉化材料2A～2Dを調製した。

なお、表7において、「厚肉化材料」は、レジストパターン厚肉化材料を意味し、「2A」～「2D」は、前記レジストパターン厚肉化材料2A～2Dに対応している。表7中のカッコ内の数値の単位は、「質量(g)」を表す。

前記レジストパターン厚肉化材料2A～2Dの「一般式(1)で表される化合物」の欄における、ベンジルアルコールの誘導体は、上記一般式(1)で表される化合物である。

また、「樹脂」の欄における「PVA」は、ポリビニルアルコール樹脂(「PVA-205C」；クラレ製)を表す。「界面活性剤」の欄における、「TN-80」は、非イオン性界面活性剤(旭電化製、第1級アルコールエトキシレート系界面活性剤)を表し、「PC-6」は、非イオン性界面活性剤(旭電化製、多核フェノールエトキシレート系界面活性剤)を表す。

また、溶剤成分として、純水(脱イオン水)96gを使用した。

【0133】

【表7】

厚肉化材料	樹脂(質量部)	一般式(1)で表される化合物(質量部)	溶剤(質量部)	界面活性剤(質量部)
2A	PVA(4)	2-ヒドロキシ ベンジルアルコール(1)	純水(96)	TN-80(0.06)
2B	PVA(4)	2-ヒドロキシ ベンジルアルコール(1)	純水(96)	PC-6(0.06)
2C	PVA(4)	2,4-ジヒドロキシ ベンジルアルコール(1)	純水(96)	—
2D	PVA(4)	2-ヒドロキシ ベンジルアルコール(1)	純水(96)	—

【0134】

- 現像液の調製 -

表8に示す組成を有する現像液1～13を調製した。

なお、表8中、「基本液」の欄における「TMAH」は、アルカリ現像液の2.38質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液(日本ゼオン製、ZTMA-100)を表し、「コリン」は、4質量%のコリン(多摩化学工業製、CHOLINE、水酸化2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム)水溶液を表す。「界面活性剤」の欄における、「TN-100」は、非イオン性界面活性剤(旭電化製、第1級アルコールエトキシレート系界面活性剤)を表し、「KF-642」は、非イオン性界面活性剤(旭電化製、シリコーン系界面活性剤)を表し、「PC-10」は、非イオン性界面活性剤(旭電化製、多核フェノールエトキシレート系界面活性剤)を表し、「L-44」は、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物系界面活性剤(旭電化製)を表し、「GH-200」は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系界面活性剤(旭電化製)を表し、「T-81」は、ソルビタン脂肪酸エステル系界面活性剤(旭電化製)を表し、「LA-675」は、ポリオキシエチレン誘導体系界面活性剤(旭電化製)を表し、「NK-7」は、グリセリン脂肪酸エステル系界面活性剤(旭電化製)を表し、「TN-80」は、非イオン性界面活性剤(旭電化製、第1級アルコールエトキシレート系界面活性剤)を表し、「PC-8」は、非イオン性界面活性剤(旭電化製、多核フェノールエトキシレート系界面活性剤)を表す。また、「質量%」は、基本液に対する界面活性剤の含有量を表す。

【0135】

10

20

30

40

【表8】

現像液番号	基本液	界面活性剤(質量%)
1	純水	—
2	純水	TN-100(0.01)
3	純水	KF-642(0.005)
4	純水	PC-10(0.02)
5	純水	L-44(0.01)
6	純水	GH-200(0.005)
7	純水	T-81(0.02)
8	純水	LA-675(0.01)
9	純水	NK-7(0.004)
10	TMAH	—
11	TMAH	TN-80(0.01)
12	コリン	—
13	コリン	PC-8(0.01)

【0136】

10

- レジストパターンの形成 -

以上により調製した本発明のレジストパターン厚肉化材料2A～2Dを、前記A r Fレジスト（「A R 1 2 4 4 J」；JSR社製）により形成したホールパターン（表9における「厚肉化前のレジスト抜けパターンサイズ」で示される開口径を有する）上に、スピンドル法により初めに1,000 rpm/5sの条件で、次に3,500 rpm/40sの条件で塗布した後、110/60sの条件でベークを行った。

次いで、以上により調製した現像液1～13を用いて、前記レジストパターン厚肉化材料2A～2Dを60秒間リソルブし、相互作用（ミキシング）していない未反応部を除去し、レジストパターン厚肉化材料2A～2Dにより厚肉化したレジストパターンを現像させることにより、厚肉化レジストパターンを形成した。

20

得られた厚肉化レジストパターンにより形成された前記レジスト抜けパターンのサイズ（表9における「厚肉化後のレジスト抜けパターンサイズ」）について、初期パターンサイズ（厚肉化前のレジストパターンにより形成された前記レジスト抜けパターンのサイズを意味し、表9における「厚肉化前のレジスト抜けパターンサイズ」のこと）と共に表9に示した。なお、表9において、「2A」～「2D」は、前記レジストパターン厚肉化材料2A～2Dに対応する。また、「厚肉化前のレジスト抜けパターンサイズ」及び「厚肉化後のレジスト抜けパターンサイズ」の欄における、カッコ内の数値は、3（標準偏差の3倍）を表し、数値が小さいほど、抜けパターンサイズのばらつきが小さいことを意味する。

30

【0137】

40

【表9】

厚肉化材料	厚肉化前の レジスト抜けパターンサイズ(nm) (3σ)	現像液 番号	厚肉化後の レジスト抜けパターンサイズ(nm) (3σ)
2A	85.5(13.2)	1	71.2(9.3)
2A	87.3(13.0)	2	70.2(6.5)
2A	86.0(12.5)	10	72.5(7.9)
2A	89.2(12.7)	11	73.9(5.3)
2A	91.5(11.2)	5	73.2(6.5)
2A	89.3(13.0)	6	74.2(6.1)
2A	90.0(12.5)	7	73.5(7.0)
2B	86.0(12.5)	1	71.0(9.5)
2B	87.2(12.5)	3	71.9(7.2)
2B	86.6(12.6)	12	74.0(7.0)
2B	87.0(12.4)	13	74.3(5.2)
2B	89.2(12.7)	8	71.9(5.9)
2B	90.8(12.0)	9	72.3(7.2)
2C	85.6(13.4)	1	77.5(10.8)
2C	86.1(12.2)	4	77.6(9.0)
2C	87.2(12.4)	10	79.5(6.6)
2C	86.8(13.0)	11	80.0(5.2)
2D	88.3(12.0)	1	82.0(10.8)
2D	87.1(12.3)	2	81.3(9.2)
2D	85.9(12.8)	12	80.8(8.6)
2D	86.4(12.3)	13	81.1(7.2)

【0138】

30

表9に示す結果から、現像液として、純水のみを使用した場合に比して、界面活性剤を含む純水、を用いた場合及びアルカリ現像液を用いた場合には、厚肉化後のレジスト抜けパターンのサイズのばらつき(3σ)が小さく、レジストパターンを均一に厚肉化することができ、サイズの均一なレジスト抜けパターンが安定して得られることが判った。

【0139】

(実施例3)

- レジストパターン厚肉化材料の調製 -

表10に示す組成を有するレジストパターン厚肉化材料3A～3Eを調製した。

なお、表10において、「厚肉化材料」は、レジストパターン厚肉化材料を意味し、「3A」～「3E」は、前記レジストパターン厚肉化材料3A～3Eに対応している。表10中のカッコ内の数値の単位は、「質量(g)」を表す。

40

前記レジストパターン厚肉化材料3A～3Eの「一般式(1)で表される化合物」の欄における、ベンジルアルコールの誘導体は、上記一般式(1)で表される化合物である。

また、「樹脂」の欄における「PVA」は、ポリビニルアルコール樹脂(「PVA-205C」；クラレ製)を表し、「KW-3」は、ポリビニルアセタール樹脂(積水化学社製)を表す。「界面活性剤」の欄における、「PC-6」は、非イオン性界面活性剤(旭電化製、多核フェノールエトキシレート系界面活性剤)を表し、「TN-80」は、非イオン性界面活性剤(旭電化製、第1級アルコールエトキシレート系界面活性剤)を表す。

また、溶剤成分として、前記レジストパターン厚肉化材料3A～3Dでは、純水(脱イオン水)95gを使用し、前記レジストパターン厚肉化材料3Eでは、純水(脱イオン水)

50

)と、前記有機溶剤としてのイソプロピルアルコールとの混合液(質量(g)比が純水(脱イオン水):イソプロピルアルコール=98.6(g):0.4(g))を使用した。

【0140】

【表10】

厚肉化材料	樹脂(質量部)	一般式(1)で表される化合物(質量部)	溶剤(質量部)	界面活性剤(質量部)
3A	PVA(4)	2-ヒドロキシベンジルアルコール(2)	純水(95)	—
3B	PVA(4)	2-ヒドロキシベンジルアルコール(2)	純水(95)	PC-6(0.05)
3C	PVA(4)	4-ヒドロキシベンジルアルコール(2)	純水(95)	—
3D	PVA(4)	2-アミノベンジルアルコール(2)	純水(95)	—
3E	KW-3(16)	2-ヒドロキシベンジルアルコール(1.5)	純水(98.6)+IPA(0.4)	TN-80(0.1)

【0141】

- レジストパターンの厚肉化実験 -

以上により調製した本発明のレジストパターン厚肉化材料3A～3Eを、前記A～Fレジスト(「AR1244J」;JSR社製)により形成したホールパターン(表11における「厚肉化前のレジスト抜けパターンサイズ」で示される開口径を有する)上に、スピノコート法により初めに1,000rpm/5sの条件で、次に3,500rpm/40sの条件で塗布した後、110/60sの条件でベークを行った後、純水でレジストパターン厚肉化材料3A～3Eを60秒間リノスし、相互作用(ミキシング)していない未反応部を除去し、レジストパターン厚肉化材料3A～3Eにより厚肉化したレジストパターンを現像させることにより、厚肉化レジストパターンを形成した。

得られた厚肉化レジストパターンにより形成された前記レジスト抜けパターンのサイズ(表11における「厚肉化後のレジスト抜けパターンサイズ」)について、初期パターンサイズ(厚肉化前のレジストパターンにより形成された前記レジスト抜けパターンのサイズを意味し、表11における「厚肉化前のレジスト抜けパターンサイズ」のこと)と共に表11に示した。なお、表11において、「3A」～「3E」は、前記レジストパターン厚肉化材料3A～3Eに対応する。

【0142】

【表11】

厚肉化材料	厚肉化前のレジスト抜けパターンサイズ(nm)	厚肉化後のレジスト抜けパターンサイズ(nm)
3A	109.3	87.4
3B	108.0	79.3
3C	109.0	99.1
3D	106.5	88.0
3E	108.4	78.7

表11の結果より、本発明のレジストパターン厚肉化材料3A～3Dは、いずれもレジストパターンを厚肉化し、ホールパターンの内径を狭くすることができることが判った。

【0143】

- レジストパターンの形成 -

図46に示す、パターンが疎な領域(パターンの間隔が長い領域)とパターン間隔が密な領域(パターンの間隔が短い領域)とを有する、パターン間隔が異なるレチクルを用い

10

20

30

40

50

、前記ArFレジスト（「AR1244J」；JSR社製）に、ArFエキシマレーザー光を照射した後、現像し、レジストパターンを形成した。

ここで、図46に示すレチクル200は、パターンの疎密差が大きく、密パターン部200Aには、レチクルサイズ120nmのスペース（溝）210と120nmのライン（山）220とが50回繰り返して存在するパターン（ライン&スペースパターン）を有し、疎パターン部200Bには、レチクルサイズ12,000nm（12μm）のライン（山）230と、120nmのスペース（溝）240とが50回繰り返して存在するパターン（トレンチパターン）を有している。これらのパターンは、露光光の1ショット照射により、同時に露光するパターンレイアウトである。

【0144】

10

次いで、得られたレジストパターンを用いて、前記レジストパターンの厚肉化実験と同様な方法により、厚肉化レジストパターンを形成した。なお、ここでは、前記レジストパターンに前記レジストパターン厚肉化材料を塗布する前に、前記レジストパターンの全面に対して露光光を照射する前露光処理を行わなかった。

得られた厚肉化レジストパターンにより形成された前記レジスト抜けパターンのサイズの変化量（縮小量（nm）；厚肉化前のレジスト抜けパターンサイズ）と「厚肉化後のレジスト抜けパターンサイズとの差）を、前記密パターン部及び前記疎パターン部について、表12に示した。なお、表12において、「3A」～「3E」は、前記レジストパターン厚肉化材料3A～3Eに対応する。

【0145】

20

【表12】

厚肉化 材料	前露光処理を行わなかった場合のレジスト抜けパターンサイズの変化量(nm)	
	密パターン部におけるレジスト 抜けパターンの縮小量(nm)	疎パターン部におけるレジスト 抜けパターンサイズの縮小量(nm)
3A	20.0	12.4
3B	27.5	17.0
3C	8.6	6.6
3D	18.0	11.9
3E	28.9	16.4

30

表12の結果より、いずれのレジストパターン厚肉化材料を用いても、密パターン部に位置する、120nmのライン&スペースパターンにおけるレジスト抜けパターンサイズの縮小量に対して、疎パターン部に位置する、120nmのトレンチパターンにおけるレジスト抜けパターンサイズの縮小量が減少しており、前記前露光処理を行わない場合、レジストパターンの疎密差により、レジストパターンの厚肉化量に1.3～1.8倍の差が生じることが判った。

【0146】

また、図46に示すレチクルを用いて、前記ArFレジスト（「AR1244J」；JSR社製）に、ArFエキシマレーザー光を露光量が42.0mJ/cm²となるように照射した後、現像し、レジストパターンを形成した。

40

次いで、得られたレジストパターンの全面に対して、ArFエキシマレーザー光を、露光量が2.5mJ/cm²となるように照射した（前記「前露光処理」に相当）。その後、直ちに、表10に示す本発明のレジストパターン厚肉化材料3A～3Eを、スピンドル法により初めに1,000rpm/5sの条件で、次に3,500rpm/40sの条件でレジストパターン上に塗布した後、110/60sの条件でベークを行い、更に純水でレジストパターン厚肉化材料3A～3Eを60秒間リソルブし、相互作用（ミキシング）していない未反応部を除去し、レジストパターン厚肉化材料3A～3Eにより厚肉化したレジストパターンを現像させることにより、厚肉化レジストパターンを形成した。

得られた厚肉化レジストパターンにより形成された前記レジスト抜けパターンのサイズ

50

の変化量（縮小量（nm）；厚肉化後のレジスト抜けパターンサイズ」と「厚肉化前のレジスト抜けパターンサイズとの差）を、前記密パターン部及び前記疎パターン部について、表13に示した。なお、表13において、「3A」～「3E」は、前記レジストパターン厚肉化材料3A～3Eに対応する。

【0147】

【表13】

厚肉化 材料	前露光処理を行った場合のレジスト抜けパターンサイズの変化量(nm)	
	密パターン部におけるレジスト 抜けパターンの縮小量(nm)	疎パターン部におけるレジスト 抜けパターンサイズの縮小量(nm)
3A	22.0	19.0
3B	29.5	26.8
3C	10.9	9.6
3D	21.1	19.3
3E	30.0	26.4

表13の結果より、いずれのレジストパターン厚肉化材料を用いても、密パターン部に位置する、120nmのライン&スペースパターンにおけるレジスト抜けパターンサイズの縮小量と、疎パターン部に位置する、120nmのトレンチパターンにおけるレジスト抜けパターンサイズの縮小量とは、殆ど差がなく、前記前露光処理を行うことにより、レジストパターンの疎密差に依存することなく、レジストパターンを均一に厚肉化することができる判った。

【0148】

また、同様な方法により、図46に示すレチクルを用い、前記脂環族系官能基を側鎖に有するアクリル系レジストとしてのArFレジスト（「AX5910」；住友化学製）に、ArFエキシマレーザー光を露光量が39.5mJ/cm²となるように照射した後、現像し、レジストパターンを形成した。

次いで、得られたレジストパターンに対して、表11に示すレジストパターン厚肉化材料3A、3B及び3Dを塗布し、厚肉化レジストパターンをそれぞれ形成した。ここで、該厚肉化レジストパターンは、前記レジストパターンに前記レジストパターン厚肉化材料を塗布する前に、前記前露光処理を行わない態様と、前記前露光処理を行う態様（前記前露光処理における露光量は2.3mJ/cm²である）との2態様で形成した。それぞれ結果を表14及び表15に示す。

【0149】

【表14】

厚肉化 材料	前露光処理を行わなかった場合のレジスト抜けパターンサイズの変化量(nm)	
	密パターン部におけるレジスト 抜けパターンの縮小量(nm)	疎パターン部におけるレジスト 抜けパターンサイズの縮小量(nm)
3A	15.1	9.2
3B	20.8	13.6
3D	13.9	7.6

表14の結果より、いずれのレジストパターン厚肉化材料を用いても、密パターン部に位置する、120nmのライン&スペースパターンにおけるレジスト抜けパターンサイズの縮小量に対して、疎パターン部に位置する、120nmのトレンチパターンにおけるレジスト抜けパターンサイズの縮小量が減少しており、前記前露光処理を行わない場合、レジストパターンの疎密差により、レジストパターンの厚肉化量に1.5～1.8倍の差が生じることが判った。

【0150】

10

20

30

40

50

【表 15】

厚肉化 材料	前露光処理を行った場合のレジスト抜けパターンサイズの変化量(nm)	
	密パターン部におけるレジスト 抜けパターンの縮小量(nm)	疎パターン部におけるレジスト 抜けパターンサイズの縮小量(nm)
3A	18.3	16.9
3B	23.9	21.3
3D	16.6	14.4

表 15 の結果より、いずれのレジストパターン厚肉化材料を用いても、密パターン部に位置する、120 nm のライン & スペースパターンにおけるレジスト抜けパターンサイズの縮小量と、疎パターン部に位置する、120 nm のトレンチパターンにおけるレジスト抜けパターンサイズの縮小量とは、殆ど差がなく、前記前露光処理を行うことにより、レジストパターンの疎密差に依存することなく、レジストパターンを均一に厚肉化することができる判った。

【0151】

(実施例 4)

図 9 に示すように、シリコン基板 11 上に層間絶縁膜 12 を形成し、図 10 に示すように、層間絶縁膜 12 上にスパッタリング法によりチタン膜 13 を形成した。次に、図 11 に示すように、公知のフォトリソグラフィー技術によりレジストパターン 14 を形成し、これをマスクとして用い、反応性イオンエッティングによりチタン膜 13 をパターニングして開口部 15a を形成した。引き続き、反応性イオンエッティングによりレジストパターン 14 を除去するとともに、図 12 に示すように、チタン膜 13 をマスクにして層間絶縁膜 12 に開口部 15b を形成した。

【0152】

次に、チタン膜 13 をウェット処理により除去し、図 13 に示すように層間絶縁膜 12 上に TiN 膜 16 をスパッタリング法により形成し、続いて、TiN 膜 16 上に Cu 膜 17 を電解めっき法で成膜した。次いで、図 14 に示すように、CMP にて開口部 15b (図 12) に相当する溝部のみにバリアメタルと Cu 膜 (第一の金属膜) を残して平坦化し、第一層の配線 17a を形成した。

【0153】

次いで、図 15 に示すように、第一層の配線 17a の上に層間絶縁膜 18 を形成した後、図 9 ~ 図 14 と同様にして、図 16 に示すように、第一層の配線 17a を、後に形成する上層配線と接続する Cu プラグ (第二の金属膜) 19 及び TiN 膜 16a を形成した。

【0154】

上述の各工程を繰り返すことにより、図 17 に示すように、シリコン基板 11 上に第一層の配線 17a、第二層の配線 20、及び第三層の配線 21 を含む多層配線構造を備えた半導体装置を製造した。なお、図 17 においては、各層の配線の下層に形成したバリアメタル層は、図示を省略した。

この実施例 2 では、レジストパターン 14 が、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて、実施例 1 ~ 3 における場合と同様にして製造した厚肉化レジストパターンである。

【0155】

(実施例 5)

- フラッシュメモリ及びその製造 -

実施例 5 は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いた本発明の半導体装置及びその製造方法の一例である。なお、この実施例 5 では、以下のレジスト膜 26、27、29 及び 32 が、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて実施例 1 ~ 3 におけるのと同様の方法により厚肉化されたものである。

【0156】

10

20

30

40

50

図18及び図19は、F L O T O X型又はE T O X型と呼ばれるF L O T O X型又はE T O X型と呼ばれるF L A S H E P R O Mの上面図(平面図)であり、図20～図28は、該F L A S H E P R O Mの製造方法に関する一例を説明するための断面概略図であり、これらにおける、左図はメモリセル部(第1素子領域)であって、フローティングゲート電極を有するM O Sトランジスタの形成される部分のゲート幅方向(図18及び図19におけるX方向)の断面(A方向断面)概略図であり、中央図は前記左図と同部分のメモリセル部であって、前記X方向と直交するゲート長方向(図18及び図19におけるY方向)の断面(B方向断面)概略図であり、右図は周辺回路部(第2素子領域)のM O Sトランジスタの形成される部分の断面(図18及び図19におけるA方向断面)概略図である。

10

【0157】

まず、図20に示すように、p型のS i基板22上の素子分離領域に選択的にS iO₂膜によるフィールド酸化膜23を形成した。その後、メモリセル部(第1素子領域)のM O Sトランジスタにおける第1ゲート絶縁膜24aを厚みが100～300(10～30nm)となるように熱酸化にてS iO₂膜により形成し、また別の工程で、周辺回路部(第2素子領域)のM O Sトランジスタにおける第2ゲート絶縁膜24bを厚みが100～500(10～50nm)となるように熱酸化にてS iO₂膜により形成した。なお、第1ゲート絶縁膜24a及び第2ゲート絶縁膜24bを同一厚みにする場合には、同一の工程で同時に酸化膜を形成してもよい。

【0158】

次に、前記メモリセル部(図20の左図及び中央図)にn型ディプレーションタイプのチャネルを有するM O Sトランジスタを形成するため、閾値電圧を制御する目的で前記周辺回路部(図20の右図)をレジスト膜26によりマスクした。そして、フローティングゲート電極直下のチャネル領域となる領域に、n型不純物としてドーズ量 $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のリン(P)又は砒素(As)をイオン注入法により導入し、第1閾値制御層25aを形成した。なお、このときのドーズ量及び不純物の導電型は、ディプレーションタイプにするかアキュミレーションタイプにするかにより適宜選択することができる。

20

【0159】

次に、前記周辺回路部(図21の右図)にn型ディプレーションタイプのチャネルを有するM O Sトランジスタを形成するため、閾値電圧を制御する目的でメモリセル部(図21の左図及び中央図)をレジスト膜27によりマスクした。そして、ゲート電極直下のチャネル領域となる領域に、n型不純物としてドーズ量 $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ のリン(P)又は砒素(As)をイオン注入法により導入し、第2閾値制御層25bを形成した。

30

【0160】

次に、前記メモリセル部(図22の左図及び中央図)のM O Sトランジスタのフローティングゲート電極、及び前記周辺回路部(図22の右図)のM O Sトランジスタのゲート電極として、厚みが500～2,000(50～200nm)である第1ポリシリコン膜(第1導電体膜)28を全面に形成した。

40

【0161】

その後、図23に示すように、マスクとして形成したレジスト膜29により第1ポリシリコン膜28をパターニングして前記メモリセル部(図23の左図及び中央図)のM O Sトランジスタにおけるフローティングゲート電極28aを形成した。このとき、図23に示すように、X方向は最終的な寸法幅になるようにパターニングし、Y方向はパターニングせずS/D領域層となる領域はレジスト膜29により被覆されたままにした。

【0162】

次に、(図24の左図及び中央図)に示すように、レジスト膜29を除去した後、フローティングゲート電極28aを被覆するようにして、S iO₂膜からなるキャパシタ絶縁膜30aを厚みが約200～500(20～50nm)となるように熱酸化にて形成し

50

た。このとき、前記周辺回路部（図24の右図）の第1ポリシリコン膜28上にもSiO₂膜からなるキャパシタ絶縁膜30bが形成される。なお、ここでは、キャパシタ絶縁膜30a及び30bはSiO₂膜のみで形成されているが、SiO₂膜及びSi₃N₄膜が2～3積層された複合膜で形成されていてもよい。

【0163】

次に、図24に示すように、フローティングゲート電極28a及びキャパシタ絶縁膜30aを被覆するようにして、コントロールゲート電極となる第2ポリシリコン膜（第2導電体膜）31を厚みが500～2,000（50～200nm）となるように形成した。

【0164】

次に、図25に示すように、前記メモリセル部（図25の左図及び中央図）をレジスト膜32によりマスクし、前記周辺回路部（図25の右図）の第2ポリシリコン膜31及びキャパシタ絶縁膜30bを順次、エッティングにより除去し、第1ポリシリコン膜28を表出させた。

【0165】

次に、図26に示すように、前記メモリセル部（図26の左図及び中央図）の第2ポリシリコン膜31、キャパシタ絶縁膜30a及びX方向だけパターニングされている第1ポリシリコン膜28aに対し、レジスト膜32をマスクとして、第1ゲート部33aの最終的な寸法となるようにY方向のパターニングを行い、Y方向に幅約1μmのコントロールゲート電極31a/キャパシタ絶縁膜30c/フローティングゲート電極28cによる積層を形成すると共に、前記周辺回路部（図26の右図）の第1ポリシリコン膜28に対し、レジスト膜32をマスクとして、第2ゲート部33bの最終的な寸法となるようにパターニングを行い、幅約1μmのゲート電極28bを形成した。

【0166】

次に、前記メモリセル部（図27の左図及び中央図）のコントロールゲート電極31a/キャパシタ絶縁膜30c/フローティングゲート電極28cによる積層をマスクとして、素子形成領域のSi基板22にドーズ量 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16}$ cm⁻²のリン（P）又は砒素（As）をイオン注入法により導入し、n型のS/D領域層35a及び35bを形成すると共に、前記周辺回路部（図27の右図）のゲート電極28bをマスクとして、素子形成領域のSi基板22にn型不純物としてドーズ量 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{16}$ cm⁻²のリン（P）又は砒素（As）をイオン注入法により導入し、S/D領域層36a及び36bを形成した。

【0167】

次に、前記メモリセル部（図28の左図及び中央図）の第1ゲート部33a及び前記周辺回路部（図28の右図）の第2ゲート部33bを、PSG膜による層間絶縁膜37を厚みが約5,000（500nm）となるようにして被覆形成した。

【0168】

その後、S/D領域層35a及び35b並びにS/D領域層36a及び36b上に形成した層間絶縁膜37に、コンタクトホール38a及び38b並びにコンタクトホール39a及び39bを形成した後、S/D電極40a及び40b並びにS/D電極41a及び41bを形成した。なお、コンタクトホール38a及び38b並びにコンタクトホール39a及び39bの形成は、レジスト材料によるホールパターンを形成し、該ホールパターンを形成するレジストパターンを本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化し、微細なレジスト抜けパターン（ホールパターン）を形成してから、常法に従って行った。

【0169】

以上により、図28に示すように、半導体装置としてFLASH E PROMを製造した。

【0170】

このFLASH E PROMにおいては、前記周辺回路部（図20～図28における右図）の第2ゲート絶縁膜24bが形成後から終始、第1ポリシリコン膜28又はゲート電

極 28b により被覆されている（図 20～図 28 における右図）ので、第 2 ゲート絶縁膜 24b は最初に形成された時の厚みを保持したままである。このため、第 2 ゲート絶縁膜 24b の厚みの制御を容易に行うことができると共に、閾値電圧の制御のための導電型不純物濃度の調整も容易に行うことができる。

【0171】

なお、上記実施例では、第 1 ゲート部 33a を形成するのに、まずゲート幅方向（図 18 及び図 19 における X 方向）に所定幅でパターニングした後、ゲート長方向（図 18 及び図 19 における Y 方向）にパターニングして最終的な所定幅としているが、逆に、ゲート長方向（図 18 及び図 19 における Y 方向）に所定幅でパターニングした後、ゲート幅方向（図 18 及び図 19 における X 方向）にパターニングして最終的な所定幅としてもよい。

10

【0172】

図 29～図 31 に示す FLASH E PROM の製造例は、上記実施例において図 28 で示した工程の後が図 29～図 31 に示すように変更した以外は上記実施例と同様である。即ち、図 29 に示すように、前記メモリセル部（図 29 における左図及び中央図）の第 2 ポリシリコン膜 31 及び前記周辺回路部（図 29 の右図）の第 1 ポリシリコン膜 28 上に、タンゲステン（W）膜又はチタン（Ti）膜からなる高融点金属膜（第 4 導電体膜）42 を厚みが約 2,000 (200 nm) となるようにして形成しポリサイド膜を設けた点でのみ上記実施例と異なる。図 29 の後の工程、即ち図 30～図 31 に示す工程は、図 26～図 28 と同様に行った。図 26～図 28 と同様の工程については説明を省略し、図 29～図 31 においては図 26～図 28 と同じものは同記号で表示した。

20

以上により、図 31 に示すように、半導体装置として FLASH E PROM を製造した。

【0173】

この FLASH E PROM においては、コントロールゲート電極 31a 及びゲート電極 28b 上に、高融点金属膜（第 4 導電体膜）42a 及び 42b を有するので、電気抵抗値を一層低減することができる。

なお、ここでは、高融点金属膜（第 4 導電体膜）として高融点金属膜（第 4 導電体膜）42a 及び 42b を用いているが、チタンシリサイド（TiSi）膜等の高融点金属シリサイド膜を用いてもよい。

30

【0174】

図 32～図 34 に示す FLASH E PROM の製造例は、上記実施例において、前記周辺回路部（第 2 素子領域）（図 32 における右図）の第 2 ゲート部 33c も、前記メモリセル部（第 1 素子領域）（図 32 における左図及び中央図）の第 1 ゲート部 33a と同様に、第 1 ポリシリコン膜 28b（第 1 導電体膜）/ SiO₂ 膜 30d（キャパシタ絶縁膜）/ 第 2 ポリシリコン膜 31b（第 2 導電体膜）という構成にし、図 33 又は図 34 に示すように、第 1 ポリシリコン膜 28b 及び第 2 ポリシリコン膜 31b をショートさせてゲート電極を形成している点で異なること以外は上記実施例と同様である。

【0175】

ここでは、図 33 に示すように、第 1 ポリシリコン膜 28b（第 1 導電体膜）/ SiO₂ 膜 30d（キャパシタ絶縁膜）/ 第 2 ポリシリコン膜 31b（第 2 導電体膜）を貫通する開口部 52a を、例えば図 32 に示す第 2 ゲート部 33c とは別の箇所、例えば絶縁膜 54 上に形成し、開口部 52a 内に第 3 導電体膜、例えば W 膜又は Ti 膜等の高融点金属膜 53a を埋め込むことにより、第 1 ポリシリコン膜 28b 及び第 2 ポリシリコン膜 31b をショートさせている。また、図 34 に示すように、第 1 ポリシリコン膜 28b（第 1 導電体膜）/ SiO₂ 膜 30d（キャパシタ絶縁膜）を貫通する開口部 52b を形成して開口部 52b の底部に下層の第 1 ポリシリコン膜 28b を表出させた後、開口部 52b 内に第 3 導電体膜、例えば W 膜又は Ti 膜等の高融点金属膜 53b を埋め込むことにより、第 1 ポリシリコン膜 28b 及び第 2 ポリシリコン膜 31b をショートさせている。

40

【0176】

50

このFLASH EPROMにおいては、前記周辺回路部の第2ゲート部33cは、前記メモリセル部の第1ゲート部33aと同構造であるので、前記メモリセル部を形成する際に同時に前記周辺回路部を形成することができ、製造工程を簡単にすることができる効率的である。

なお、ここでは、第3導電体膜53a又は53bと、高融点金属膜(第4導電体膜)42とをそれぞれ別々に形成しているが、共通の高融点金属膜として同時に形成してもよい。

【0177】

(実施例6)

-磁気ヘッドの製造-

10

実施例6は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いた本発明のレジストパターンの応用例としての磁気ヘッドの製造に関する。なお、この実施例6では、以下のレジストパターン102及び126が、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて実施例1～3におけると同様の方法により厚肉化されたものである。

【0178】

図35～図38は、磁気ヘッドの製造を説明するための工程図である。

まず、図35に示すように、層間絶縁層100上に、厚みが6μmとなるようにレジスト膜を形成し、露光、現像を行って、渦巻状の薄膜磁気コイル形成用の開口パターンを有するレジストパターン102を形成した。

次に、図36に示すように、層間絶縁層100上における、レジストパターン102上及びレジストパターン102が形成されていない部位、即ち開口部104の露出面上に、厚みが0.01μmであるTi密着膜と厚みが0.05μmであるCu密着膜とが積層されてなるメッキ被加工面106を蒸着法により形成した。

20

【0179】

次に、図37に示すように、層間絶縁層100上における、レジストパターン102が形成されていない部位、即ち開口部104の露出面上に形成されたメッキ被加工面106の表面に、厚みが3μmであるCuメッキ膜からなる薄膜導体108を形成した。

次に、図38に示すように、レジストパターン102を溶解除去し層間絶縁層100上からリフトオフすると、薄膜導体108の渦巻状パターンによる薄膜磁気コイル110が形成される。

30

以上により磁気ヘッドを製造した。

【0180】

ここで得られた磁気ヘッドは、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化されたレジストパターン102により渦巻状パターンが微細に形成されているので、薄膜磁気コイル110は微細かつ精細であり、しかも量産性に優れる。

【0181】

図39～図44は、他の磁気ヘッドの製造を説明するための工程図である。

図39示すように、セラミック製の非磁性基板112上にスパッタリング法によりギャップ層114を被覆形成した。なお、非磁性基板112上には、図示していないが予め酸化ケイ素による絶縁体層及びNi-Feパーマロイからなる導電性被加工面がスパッタリング法により被覆形成され、更にNi-Feパーマロイからなる下部磁性層が形成されている。そして、図示しない前記下部磁性層の磁性先端部となる部分を除くギャップ層114上の所定領域に熱硬化樹脂により樹脂絶縁膜116を形成した。次に、樹脂絶縁膜116上にレジスト材を塗布してレジスト膜118を形成した。

40

【0182】

次に、図40に示すように、レジスト膜118に露光、現像を行い、渦巻状パターンを形成した。そして、図41に示すように、この渦巻状パターンのレジスト膜118を数百で一時間程度熱硬化処理を行い、突起状の第1渦巻状パターン120を形成した。更に、その表面にCuからなる導電性被加工面122を被覆形成した。

【0183】

50

次に、図42に示すように、導電性被加工面122上にレジスト材をスピンドルコート法により塗布してレジスト膜124を形成した後、レジスト膜124を第1渦巻状パターン120上にパターニングしてレジストパターン126を形成した。

【0184】

次に、図43に示すように、導電性被加工面122の露出面上に、即ちレジストパターン126が形成されていない部位上に、Cu導体層128をメッキ法により形成した。その後、図44に示すように、レジストパターン126を溶解除去することにより、導電性被加工面122上からリフトオフし、Cu導体層128による渦巻状の薄膜磁気コイル130を形成した。

以上により、図45の平面図に示すような、樹脂絶縁膜116上に磁性層132を有し、表面に薄膜磁気コイル130が設けられた磁気ヘッドを製造した。 10

【0185】

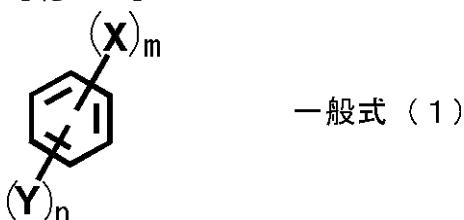
ここで得られた磁気ヘッドは、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化されたレジストパターン126により渦巻状パターンが微細に形成されているので、薄膜磁気コイル130は微細かつ精細であり、しかも量産性に優れる。

【0186】

ここで、本発明の好ましい態様を付記すると、以下の通りである。

(付記1) 樹脂と、下記一般式(1)で表される化合物とを少なくとも含むことを特徴とするレジストパターン厚肉化材料。

【化11】



ただし、前記一般式(1)中、Xは下記構造式(1)で表される官能基を表す。Yは水酸基、アミノ基、アルキル基置換アミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、及びアルキル基の少なくともいずれかを表し、前記置換の数は0～3の整数である。mは1以上の整数を表し、nは0以上の整数を表す。 30

【化12】



ただし、前記構造式(1)中、R¹及びR²は、互いに同一であってもよいし異なっていてもよく、水素又は置換基を表す。Zは水酸基、アミノ基、アルキル基置換アミノ基、及びアルコキシ基の少なくともいずれかを表し、前記置換の数は0～3の整数である。

(付記2) 水溶性乃至アルカリ可溶性である付記1に記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記3) 一般式(1)中、mが1である付記1から2のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記4) 構造式(1)中、R¹及びR²が水素である付記1から3のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記5) 一般式(1)で表される化合物が、ベンジルアルコール構造及びベンジルアミン構造のいずれかを有する付記1から4のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記6) 一般式(1)で表される化合物のレジストパターン厚肉化材料における含有量が、該レジストパターン厚肉化材料の全量に対し、0.01～50質量部である付記1から5のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記7) 樹脂が、水溶性乃至アルカリ可溶性である付記1から6のいずれかに記載の

10

20

30

40

50

レジストパターン厚肉化材料。

(付記 8) 樹脂が、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール及びポリビニルアセテートから選択される少なくとも 1 種である付記 1 から 7 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 9) 界面活性剤を含む付記 1 から 8 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料。

(付記 10) レジストパターンを形成後、該レジストパターンの表面を覆うように付記 1 から 9 のいずれかに記載のレジストパターン厚肉化材料を塗布することを含むことを特徴とするレジストパターンの形成方法。

(付記 11) レジストパターン厚肉化材料を塗布する前に、レジストパターンの全面に 10 対して紫外線光及び電離放射線のいずれかを照射することを含む付記 10 に記載のレジストパターンの形成方法。

(付記 12) 紫外線光及び電離放射線が、g 線、i 線、KrF エキシマレーザー光、ArF エキシマレーザー光、F₂ エキシマレーザー光、EUV 光、電子線及び X 線から選択される少なくとも 1 種である付記 11 に記載のレジストパターンの形成方法。

(付記 13) レジストパターンが、ArF レジスト、及びアクリル系樹脂を含んでなるレジストの少なくともいずれかで形成された付記 10 から 12 のいずれかに記載のレジストパターンの形成方法。

(付記 14) ArF レジストが、脂環族系官能基を側鎖に有するアクリル系レジスト、シクロオレフィン - マレイン酸無水物系レジスト及びシクロオレフィン系レジストから選択される少なくとも 1 種である付記 13 に記載のレジストパターンの形成方法。

(付記 15) レジストパターン厚肉化材料の塗布後、該レジストパターン厚肉化材料の現像処理を行う付記 10 から 14 のいずれかに記載のレジストパターンの形成方法。

(付記 16) 現像処理が、水、アルカリ現像液、界面活性剤を含む水、及び界面活性剤を含むアルカリ現像液の少なくともいずれかを用いて行われる付記 15 に記載のレジストパターンの形成方法。

(付記 17) 界面活性剤が、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレン縮合物化合物、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレンアルキルエーテル化合物、ポリオキシエチレン誘導体化合物、シリコーン化合物、ソルビタン脂肪酸エステル化合物、グリセリン脂肪酸エステル化合物、アルコールエトキシレート化合物、及びフェノールエトキシレート化合物から選択される付記 16 に記載のレジストパターンの形成方法。

(付記 18) 界面活性剤の水及びアルカリ現像液のいずれかに対する含有量が、0.0 0.1 ~ 1 質量 % である付記 16 から 17 のいずれかに記載のレジストパターンの形成方法。

(付記 19) 被加工面上に、付記 10 から 18 のいずれかに記載のレジストパターンの形成方法を用いてレジストパターンを形成するレジストパターン形成工程と、該厚肉化したレジストパターンをマスクとしてエッチングにより前記被加工面をパターニングするパターニング工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

(付記 20) 付記 19 に記載の半導体装置の製造方法により製造されることを特徴とする半導体装置。

【産業上の利用可能性】

【0187】

本発明のレジストパターン厚肉化材料は、ArF レジスト等によるレジストパターンを厚肉化し、パターニングの露光時には光を使用しつつも、該光の露光限界を超えてレジスト抜けパターン乃至配線パターン等のパターンを微細化に形成するのに好適に用いることができ、各種のパターニング方法、半導体の製造方法等に好適に適用することができ、本発明のレジストパターン厚肉化材料は、本発明のレジストパターンの形成方法、本発明の半導体装置の製造方法に特に好適に用いることができる。

本発明のレジストパターンの形成方法は、例えば、マスクパターン、レチクルパターン

10

20

30

40

50

、磁気ヘッド、LCD（液晶ディスプレイ）、PDP（プラズマディスプレイパネル）、S A W フィルタ（弹性表面波フィルタ）等の機能部品、光配線の接続に利用される光部品、マイクロアクチュエータ等の微細部品、半導体装置の製造に好適に適用することができ、後述する本発明の半導体装置の製造方法に好適に用いることができる。

本発明の半導体装置の製造方法は、フラッシュメモリ、DRAM、FRAM、等を初めてとする各種半導体装置の製造に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0188】

【図1】図1は、レジストパターンを本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化するメカニズムの説明図であり、レジストパターン厚肉化材料をレジストパターンの表面に付与した状態を表す。
10

【図2】図2は、レジストパターンを本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化するメカニズムの説明図であり、レジストパターン厚肉化材料がレジストパターン表面に染み込んだ状態を表す。

【図3】図3は、レジストパターンを本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化するメカニズムの説明図であり、レジストパターン厚肉化材料によりレジストパターン表面が厚肉化された状態を表す。

【図4】図4は、本発明のレジストパターンの形成方法の一例を説明するための概略図であり、レジスト膜を形成した状態を表す。

【図5A】図5Aは、本発明のレジストパターンの形成方法の一例を説明するための概略図であり、レジスト膜をパターン化してレジストパターンを形成した状態を表す。
20

【図5B】図5Bは、本発明のレジストパターンの形成方法の一例を説明するための概略図であり、レジストパターンの全面に対して露光光を照射した状態を表す。

【図6】図6は、本発明のレジストパターンの形成方法の一例を説明するための概略図であり、レジストパターン表面にレジストパターン厚肉化材料を付与した状態を表す。

【図7】図7は、本発明のレジストパターンの形成方法の一例を説明するための概略図であり、レジストパターン厚肉化材料がレジストパターン表面にミキシングし、染み込んだ状態を表す。

【図8】図8は、本発明のレジストパターンの形成方法の一例を説明するための概略図であり、厚肉化レジストパターンを現像した状態を表す。
30

【図9】図9は、本発明の半導体装置の製造方法の一例を説明するための概略図であり、シリコン基板上に層間絶縁膜を形成した状態を表す。

【図10】図10は、本発明の半導体装置の製造方法の一例を説明するための概略図であり、図9に示す層間絶縁膜上にチタン膜を形成した状態を表す。

【図11】図11は、本発明の半導体装置の製造方法の一例を説明するための概略図であり、チタン膜上にレジスト膜を形成し、チタン層にホールパターンを形成した状態を表す。
40

【図12】図12は、本発明の半導体装置の製造方法の一例を説明するための概略図であり、ホールパターンを層間絶縁膜にも形成した状態を表す。

【図13】図13は、本発明の半導体装置の製造方法の一例を説明するための概略図であり、ホールパターンを形成した層間絶縁膜上にCu膜を形成した状態を表す。

【図14】図14は、本発明の半導体装置の製造方法の一例を説明するための概略図であり、ホールパターン上以外の層間絶縁膜上に堆積されたCuを除去した状態を表す。

【図15】図15は、本発明の半導体装置の製造方法の一例を説明するための概略図であり、ホールパターン内に形成されたCuプラグ上及び層間絶縁膜上に層間絶縁膜を形成した状態を表す。

【図16】図16は、本発明の半導体装置の製造方法の一例を説明するための概略図であり、表層としての層間絶縁膜にホールパターンを形成し、Cuプラグを形成した状態を表す。

【図17】図17は、本発明の半導体装置の製造方法の一例を説明するための概略図であ
50

り、三層構造の配線を形成した状態を表す。

【図18】図18は、本発明の半導体装置の製造方法により製造されるFLASH EEPROMの第一の例を示す平面図である。

【図19】図19は、本発明の半導体装置の製造方法により製造されるFLASH EEPROMの第一の例を示す平面図である。

【図20】図20は、本発明の半導体装置の製造方法によるFLASH EEPROMの製造の第一の例の概略説明図である。

【図21】図21は、本発明の半導体装置の製造方法によるFLASH EEPROMの製造の第一の例の概略説明図であり、図20の次のステップを表す。

【図22】図22は、本発明の半導体装置の製造方法によるFLASH EEPROMの製造の第一の例の概略説明図であり、図21の次のステップを表す。 10

【図23】図23は、本発明の半導体装置の製造方法によるFLASH EEPROMの製造の第一の例の概略説明図であり、図22の次のステップを表す。

【図24】図24は、本発明の半導体装置の製造方法によるFLASH EEPROMの製造の第一の例の概略説明図であり、図23の次のステップを表す。

【図25】図25は、本発明の半導体装置の製造方法によるFLASH EEPROMの製造の第一の例の概略説明図であり、図24の次のステップを表す。

【図26】図26は、本発明の半導体装置の製造方法によるFLASH EEPROMの製造の第一の例の概略説明図であり、図25の次のステップを表す。 20

【図27】図27は、本発明の半導体装置の製造方法によるFLASH EEPROMの製造の第一の例の概略説明図であり、図26の次のステップを表す。

【図28】図28は、本発明の半導体装置の製造方法によるFLASH EEPROMの製造の第一の例の概略説明図であり、図27の次のステップを表す。

【図29】図29は、本発明の半導体装置の製造方法によるFLASH EEPROMの製造の第二の例の概略説明図である。 30

【図30】図30は、本発明の半導体装置の製造方法によるFLASH EEPROMの製造の第二の例の概略説明図であり、図29の次のステップを表す。

【図31】図31は、本発明の半導体装置の製造方法によるFLASH EEPROMの製造の第二の例の概略説明図であり、図30の次のステップを表す。

【図32】図32は、本発明の半導体装置の製造方法によるFLASH EEPROMの製造の第三の例の概略説明図である。 30

【図33】図33は、本発明の半導体装置の製造方法によるFLASH EEPROMの製造の第三の例の概略説明図であり、図32の次のステップを表す。

【図34】図34は、本発明の半導体装置の製造方法によるFLASH EEPROMの製造の第三の例の概略説明図であり、図33の次のステップを表す。

【図35】図35は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した一例の断面概略説明図である。

【図36】図36は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した一例の断面概略説明図であり、図35の次のステップを表す。 40

【図37】図37は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した一例の断面概略説明図であり、図36の次のステップを表す。

【図38】図38は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した一例の断面概略説明図であり、図37の次のステップを表す。

【図39】図39は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した一例の断面概略説明図であり、図38の次のステップを表す。

【図40】図40は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化したレジスト 50

パターンを磁気ヘッドの製造に応用した一例の断面概略説明図であり、図39の次のステップを表す。

【図41】図41は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した一例の断面概略説明図であり、図40の次のステップを表す。

【図42】図42は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した一例の断面概略説明図であり、図41の次のステップを表す。

【図43】図43は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した一例の断面概略説明図であり、図42の次のステップを表す。 10

【図44】図44は、本発明のレジストパターン厚肉化材料を用いて厚肉化したレジストパターンを磁気ヘッドの製造に応用した一例の断面概略説明図であり、図43の次のステップを表す。

【図45】図45は、図35～図44のステップを経て製造された磁気ヘッドの一例を示す平面図である。

【図46】図46は、実施例3で用いたレチクルにおけるパターンレイアウトを示す概略説明図である。

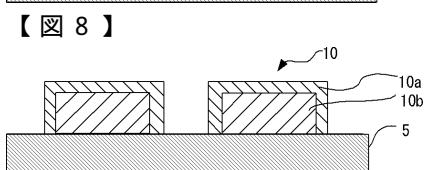
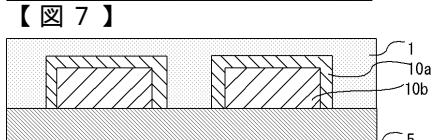
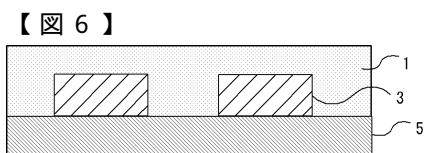
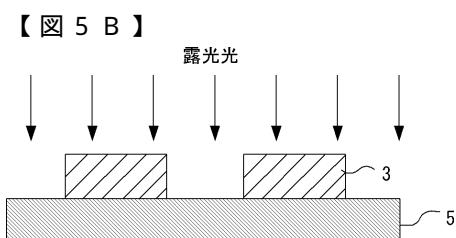
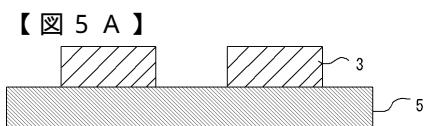
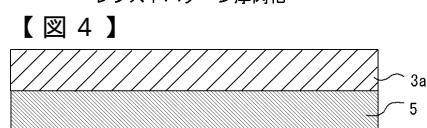
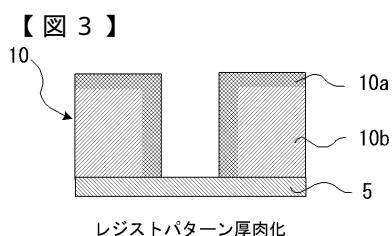
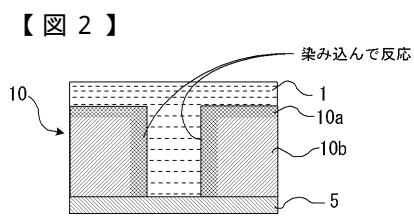
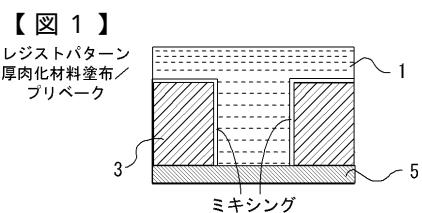
【符号の説明】

【0189】

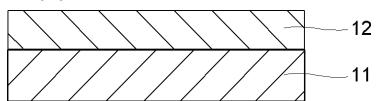
1	レジストパターン厚肉化材料	20
3	レジストパターン	
5	被加工面(基材)	
10	レジストパターン(本発明)	
10a	表層	
10b	内層レジストパターン	
11	シリコン基板	
12	層間絶縁膜	
13	チタン膜	
14	レジストパターン	30
15a	開口部	
15b	開口部	
16	TiN膜	
16a	TiN膜	
17	Cu膜	
17a	配線	
18	層間絶縁膜	
19	Cuプラグ	
20	配線	
21	配線	40
22	Si基板(半導体基板)	
23	フィールド酸化膜	
24a	第1ゲート絶縁膜	
24b	第2ゲート絶縁膜	
25a	第1閾値制御層	
25b	第2閾値制御層	
26	レジスト膜	
27	レジスト膜	
28	第1ポリシリコン層(第1導電体膜)	
28a	フローティングゲート電極	50

2 8 b	ゲート電極（第1ポリシリコン膜）	
2 8 c	フローティングゲート電極	
2 9	レジスト膜	
3 0 a	キャパシタ絶縁膜	
3 0 b	キャパシタ絶縁膜	
3 0 c	キャパシタ絶縁膜	
3 0 d	SiO ₂ 膜	
3 1	第2ポリシリコン層（第2導電体膜）	
3 1 a	コントロールゲート電極	
3 1 b	第2ポリシリコン膜	10
3 2	レジスト膜	
3 3 a	第1ゲート部	
3 3 b	第2ゲート部	
3 3 c	第3ゲート部	
3 5 a	S/D（ソース・ドレイン）領域層	
3 5 b	S/D（ソース・ドレイン）領域層	
3 6 a	S/D（ソース・ドレイン）領域層	
3 6 b	S/D（ソース・ドレイン）領域層	
3 7	層間絶縁膜	
3 8 a	コンタクトホール	20
3 8 b	コンタクトホール	
3 9 a	コンタクトホール	
3 9 b	コンタクトホール	
4 0 a	S/D（ソース・ドレイン）電極	
4 0 b	S/D（ソース・ドレイン）電極	
4 1 a	S/D（ソース・ドレイン）電極	
4 1 b	S/D（ソース・ドレイン）電極	
4 2	高融点金属膜（第4導電体膜）	
4 2 a	高融点金属膜（第4導電体膜）	
4 2 b	高融点金属膜（第4導電体膜）	30
4 4 a	第1ゲート部	
4 4 b	第2ゲート部	
4 5 a	S/D（ソース・ドレイン）領域層	
4 5 b	S/D（ソース・ドレイン）領域層	
4 6 a	S/D（ソース・ドレイン）領域層	
4 6 b	S/D（ソース・ドレイン）領域層	
4 7	層間絶縁膜	
4 8 a	コンタクトホール	
4 8 b	コンタクトホール	
4 9 a	コンタクトホール	40
4 9 b	コンタクトホール	
5 0 a	S/D（ソース・ドレイン）電極	
5 0 b	S/D（ソース・ドレイン）電極	
5 1 a	S/D（ソース・ドレイン）電極	
5 1 b	S/D（ソース・ドレイン）電極	
5 2 a	開口部	
5 2 b	開口部	
5 3 a	高融点金属膜（第3導電体膜）	
5 3 b	高融点金属膜（第3導電体膜）	
5 4	絶縁膜	50

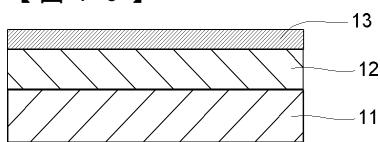
1 0 0	層間絶縁層	
1 0 2	レジストパターン	
1 0 4	開口部	
1 0 6	メッキ被加工面	
1 0 8	薄膜導体(Cuメッキ膜)	
1 1 0	薄膜磁気コイル	
1 1 2	非磁性基板	
1 1 4	ギャップ層	10
1 1 6	樹脂絶縁層	
1 1 8	レジスト膜	
1 1 8 a	レジストパターン	
1 2 0	第1渦巻状パターン	
1 2 2	導電性被加工面	
1 2 4	レジスト膜	
1 2 6	レジストパターン	
1 2 8	Cu導体膜	
1 3 0	薄膜磁気コイル	
1 3 2	磁性層	
2 0 0	レチクル	
2 0 0 A	密パターン部	20
2 0 0 B	疎パターン部	



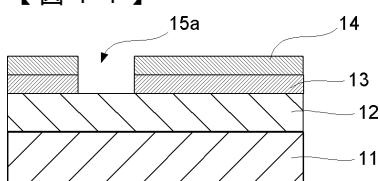
【図 9】



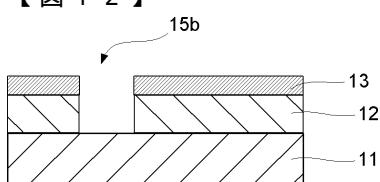
【図 10】



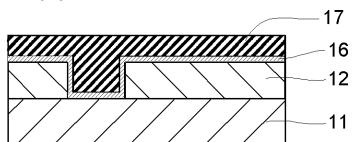
【図 11】



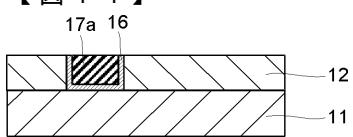
【図 12】



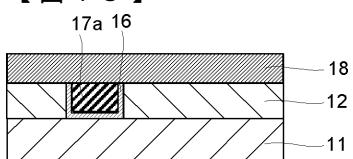
【図 13】



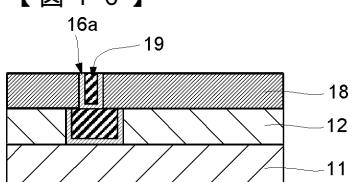
【図 14】



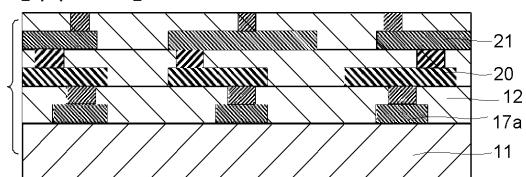
【図 15】



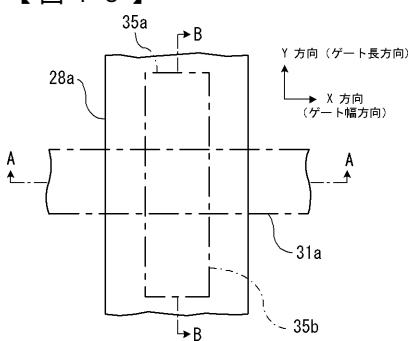
【図 16】



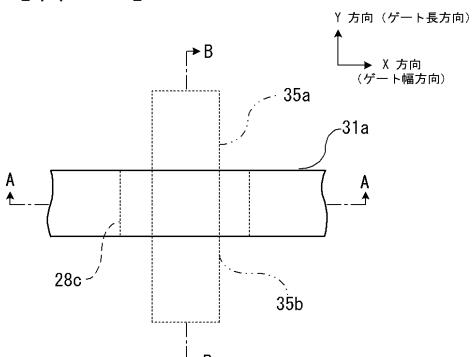
【図 17】

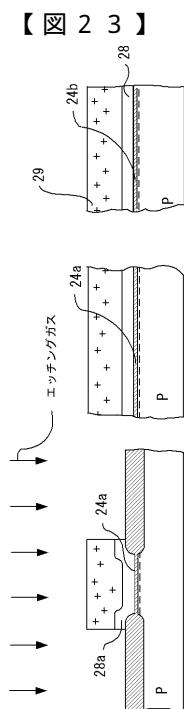
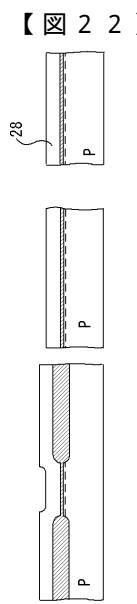
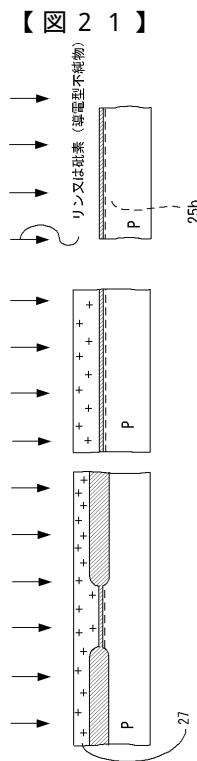
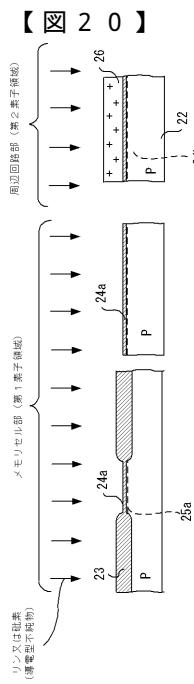


【図 18】

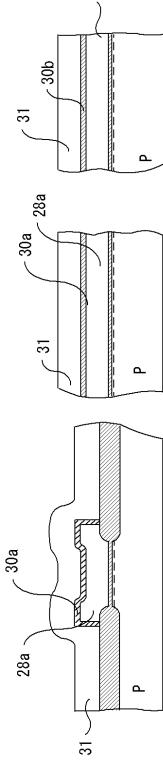


【図 19】

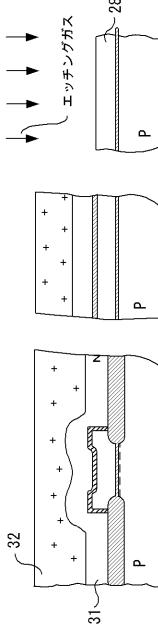




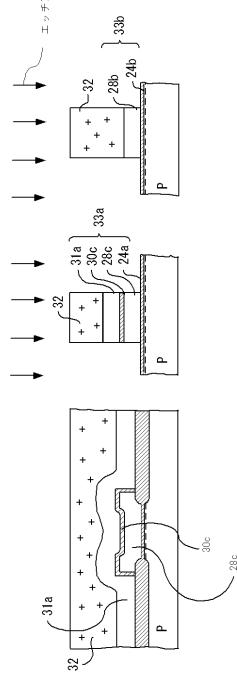
【図24】



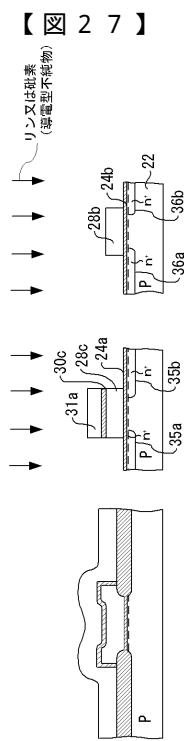
【図25】



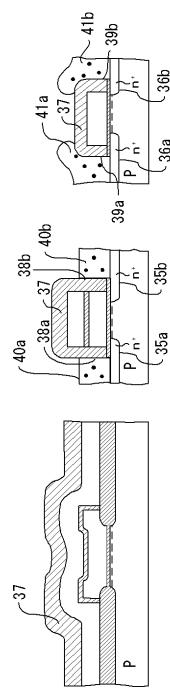
【図26】



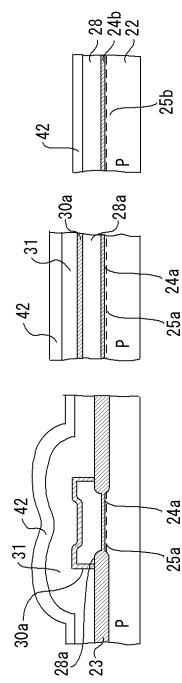
【図27】



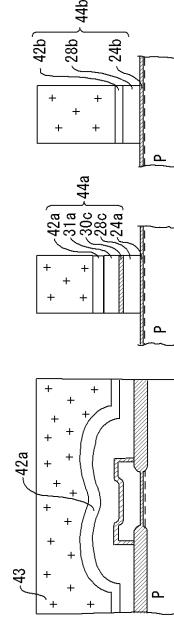
【図28】



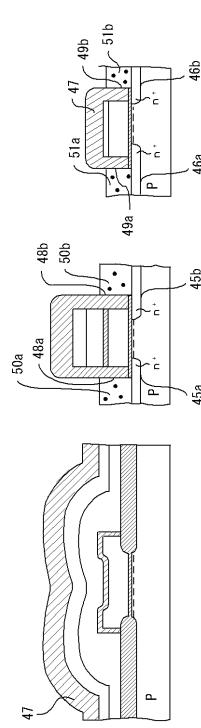
【図29】



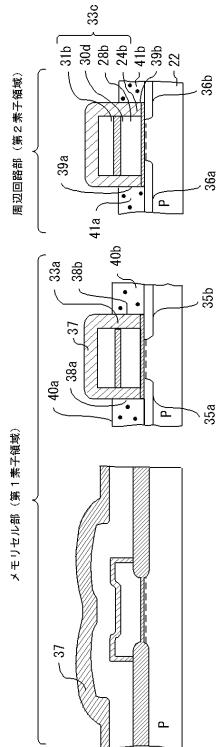
【図30】



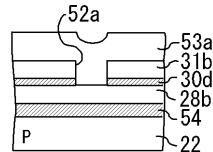
【図31】



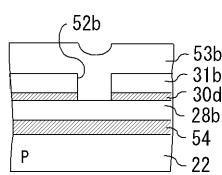
【図3 2】



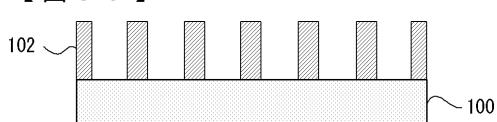
【図3 3】



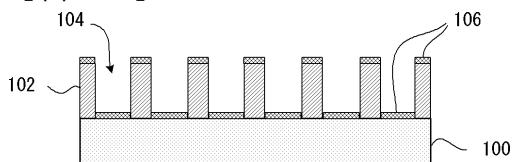
【図3 4】



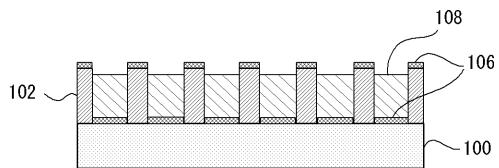
【図3 5】



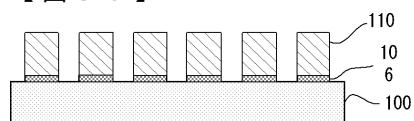
【図3 6】



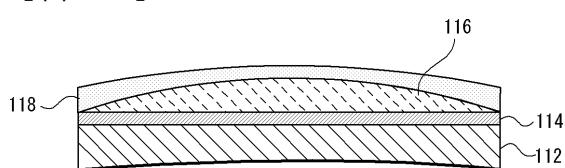
【図3 7】



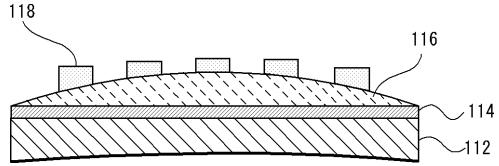
【図3 8】



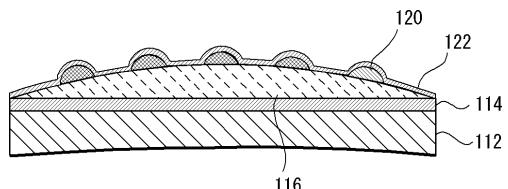
【図3 9】



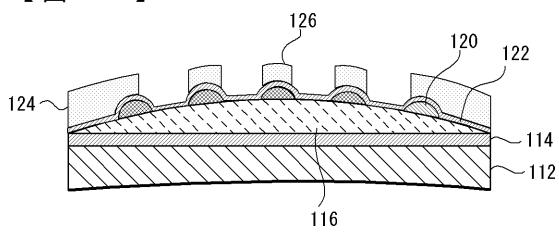
【図4 0】



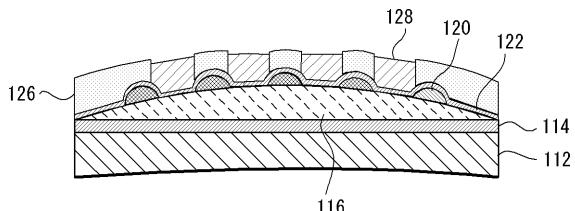
【図4 1】



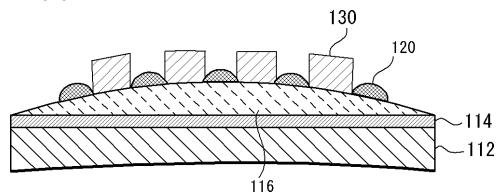
【図4 2】



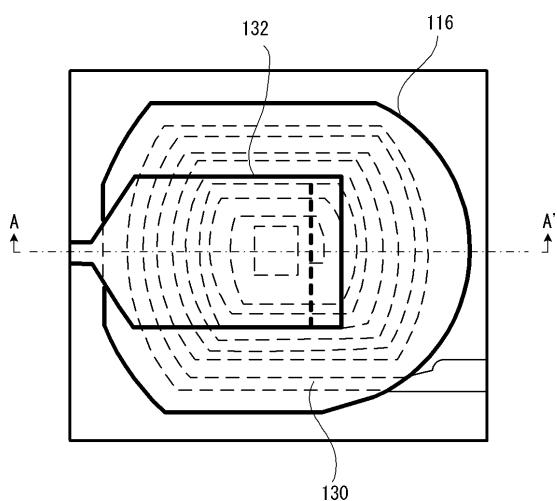
【図4 3】



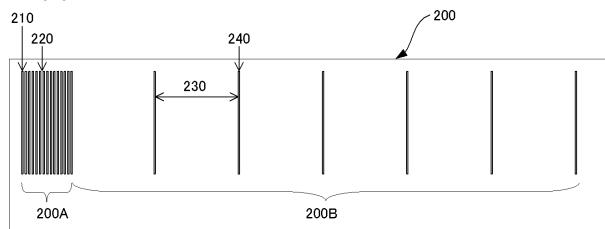
【図4-4】



【図4-5】



【図4-6】



フロントページの続き

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 特開2007-057967(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 F 7 / 004 - 7 / 06 ; 7 / 075 - 7 / 115 ; 7 / 16 - 7 / 18