

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-293207  
(P2006-293207A)

(43) 公開日 平成18年10月26日(2006.10.26)

(51) Int. Cl.	F I		テーマコード (参考)
<b>G03F 7/11 (2006.01)</b>	G03F 7/11	503	2H025
<b>C08G 8/04 (2006.01)</b>	C08G 8/04		4J033
<b>H01L 21/027 (2006.01)</b>	H01L 21/30	502R	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 44 頁)

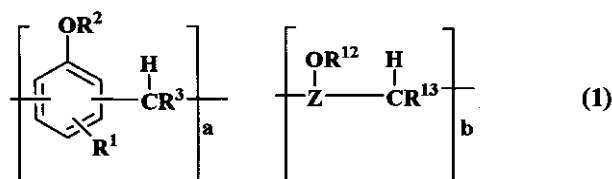
(21) 出願番号	特願2005-116897 (P2005-116897)	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成17年4月14日 (2005.4.14)	(74) 代理人	100102532 弁理士 好宮 幹夫
		(72) 発明者	島山 潤 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内
		Fターム(参考)	2H025 AA03 AA09 AB16 AC04 AC08 AD01 AD03 CB32 DA34 DA39 DA40 FA35 FA41 4J033 CA02 CA11 CA12 CA22 CA29 HA12 HB10

(54) 【発明の名称】 レジスト下層膜材料およびパターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】レジスト下層膜材料であって、必要により反射防止効果のあるレジスト中間層膜と併せることで露光光に対して優れた反射防止効果を示し、かつ、ポリヒドロキシシスチレン、クレゾールノボラックなどよりも基板エッチング時のエッチング耐性に優れ、耐ポイズニング効果が高く、多層レジストプロセス、例えば2層又は3層レジストプロセスでの使用に好適なレジスト下層膜材料を提供する。

【解決手段】リソグラフィーで用いられる多層レジスト膜のレジスト下層膜材料であって、少なくとも、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体を含むものであることを特徴とするレジスト下層膜材料。



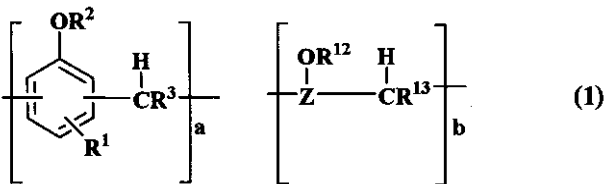
【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リソグラフィーで用いられる多層レジスト膜のレジスト下層膜材料であって、少なくとも、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体を含むものであることを特徴とするレジスト下層膜材料。

## 【化 1】



10

(上記一般式(1)中、 $R^1$ は水素原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数2~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基又はハロゲン原子であり、 $R^2$ 、 $R^{12}$ は同一又は異種の水素原子、炭素数1~6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数2~6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数1~10のアシル基、アルコキシカルボニル基、上記一般式(1)中で $R^2$ もしくは $R^{12}$ に結合する酸素原子とアセタール基を構成する基又はグリシジル基であり、 $R^3$ 、 $R^{13}$ は同一又は異種の水素原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又は炭素数6~10のアリール基である。 $a$ 、 $b$ は、それぞれ $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ で、 $0 < a + b < 1$ を満たす。 $Z$ は縮合多環式炭化水素であり、ヘテロ原子を有していても良い。)

20

## 【請求項 2】

前記多層レジスト膜が、基板上に形成されるレジスト下層膜と、該下層膜の上に形成される珪素原子を含有するレジスト中間層膜と、該中間層膜の上に形成されるフォトレジスト組成物のレジスト上層膜とから成る三層レジスト膜であることを特徴とする請求項1に記載のレジスト下層膜材料。

## 【請求項 3】

前記レジスト下層膜材料が、さらに架橋剤、酸発生剤、有機溶剤のうちいずれか1つ以上を含有するものであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のレジスト下層膜材料。

30

## 【請求項 4】

リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載のレジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を基板上に形成し、該下層膜の上に珪素原子を含有するレジスト中間層膜を形成し、該中間層膜の上にフォトレジスト組成物のレジスト上層膜を形成して3層レジスト膜を形成し、該レジスト3層膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像してレジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにしてレジスト中間層膜をエッチングし、少なくともパターンが形成されたレジスト中間層膜をマスクにしてレジスト下層膜をエッチングし、さらに、少なくともパターンが形成されたレジスト下層膜をマスクにして基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法。

40

## 【請求項 5】

前記レジスト上層膜として、珪素原子を含有しないものを用い、前記レジスト中間層膜をマスクにした下層膜のエッチングを、酸素ガスを主体とするドライエッチングで行うことを特徴とする請求項4に記載のパターン形成方法。

## 【請求項 6】

パターン回路領域の露光を、波長が193nmのArFエキシマレーザー又は波長が248nmのKrFエキシマレーザーを用いて行うことを特徴とする請求項4または請求項5に記載のパターン形成方法。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

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多層レジストプロセスにおいて有用なレジスト下層膜材料に関し、特に波長300nm以下の遠紫外線、具体的にはKrFエキシマレーザー光(248nm)及びArFエキシマレーザー光(193nm)等での露光に好適な三層レジスト膜のレジスト下層膜材料に関する。さらに、本発明は、これを用いてリソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

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

## 【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いるが、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、例えば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(例えば、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。

## 【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、例えば、2層レジストプロセス、3層レジストプロセスのような多層レジストプロセスが優れていることが知られている。

そして、2層レジストプロセスにおいて、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、レジスト上層膜材料のベース樹脂として、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好適であるとされている。

## 【0005】

このような高分子シリコン化合物としては、KrFエキシマレーザー用として、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の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シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料が提案されている(例えば、特許文献1、非特許文献1参照。)。また、ArFエキシマレーザー用として、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が提案されている(例えば、特許文献2、特許文献3、非特許文献2参照。)。更に、F<sub>2</sub>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が提案されている(例えば、特許文献4参照。)

これらの高分子シリコン化合物は、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。

## 【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(例えば、特許文献5、非特許文献3参照。)

## 【0007】

2層レジストプロセスに用いるレジスト下層膜としては、例えば酸素ガスによるエッチングが可能な炭化水素化合物が好適であり、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望ましい。レジスト上層膜を

10

20

30

40

50

マスクにしたレジスト下層膜のエッチングが、酸素ガスエッチングによる場合は、レジスト下層膜は、珪素原子を含まない炭化水素のみで構成されるのが望ましい。また、珪素原子を含有したレジスト上層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、レジスト下層膜は、反射防止膜としての機能も有し、具体的には該下層膜からレジスト上層膜内への反射率を1%以下に抑えることができるのが望ましい。

そして、反射率は、レジスト下層膜の屈折率（屈折率の実数部） $n$  値、消光係数（屈折率の虚数部） $k$  値が最適な材料を適切な膜厚に設定することによって、1%以下に抑えることができる。

#### 【0008】

ここで、レジスト下層膜の膜厚を0~500nmの範囲で変動させた時の基板反射率を計算した結果を図1、2に示す。露光波長を193nm、レジスト上層膜の $n$  値を1.74、 $k$  値を0.02と仮定している。

図1にはレジスト下層膜の $k$  値を0.3に固定し、縦軸を $n$  値、横軸をレジスト下層膜の膜厚として、 $n$  値を1.0~2.0の範囲、膜厚を0~500nmの範囲で変動させたときの基板反射率の変化を示す。図1を見ると、膜厚が300nm以上の2層レジストプロセス用のレジスト下層膜を想定した場合、屈折率（ $n$  値）が、レジスト上層膜と同程度かあるいはそれよりも少し高い1.6~1.9の範囲で反射率を1%以下にできる最適値が存在することが判る。

#### 【0009】

図2にはレジスト下層膜の $n$  値を1.5に固定し、縦軸を $k$  値、横軸を膜厚として、 $k$  値を0~0.8の範囲、膜厚を0~500nmの範囲で変動させたときの反射率の変化を示す。図2を見ると、膜厚が300nm以上の2層レジスト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ことが判る。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以上の2層レジストプロセス用レジスト下層膜の最適 $k$  値とは異なる。このように、2層レジストプロセス用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】

そこで、波長193nm用のレジスト下層膜材料として、ポリヒドロキシスチレンとアクリルの共重合体が検討されている（例えば、非特許文献4参照。）。ポリヒドロキシスチレンは波長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、ポリヒドロキシスチレンに対して、アクリ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を共重合せざるを得ず、結果的に基板エッチング時のエッチング耐性はかなり低下する。エッチング耐性は、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】

そこで、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り、これを用いることが提案されている。例えば、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（例えば、特許文献6参照。）。しかしながら、ナフトール共縮合ノボラック樹脂、ポリビニルナフタレン樹脂の $k$  値は0.3~0.4の間であり、目標の0.1~0.3の透明性には未達であり、所望の反射防止効果を得るには、更に透明性を上げなくてはならない。また、ナフトール共縮合ノボラック樹脂、ポリビニルナフタレン樹脂の波長193nmにおける $n$  値は低く、本発明者らの測定した結果では、ナフトール共縮合ノボラック樹脂で1.4、ポリビニ

10

20

30

40

50

ルナフタレン樹脂に至っては1.2であり、目標とする範囲には未達である。さらに、アセナフチレン重合体が提案されているが、これは、波長248nmに比べて波長193nmにおけるn値が低く、k値は高く、共に目標値には達していない(例えば、特許文献7, 8参照)。

このように、2層レジストプロセスにおいては、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レジスト下層膜が求められている。

#### 【0013】

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であるレジスト下層膜を積層する3層レジスト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、2層レジストプロセスのレジスト上層膜である珪素含有レジストより、3層レジストプロセスのレジスト上層膜である珪素を含有しない単層レジストの方が解像性に優れ、3層レジスト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。

また、レジスト中間層膜としては、スピンオングラス(SOG)膜が用いられ、多くのSOG膜が提案されている。

#### 【0014】

ここで3層レジストプロセスにおける基板反射を抑えるための最適なレジスト下層膜の光学定数(n値、k値)は2層レジストプロセスにおけるそれとは異なっている。基板反射を出来るだけ抑え、具体的には基板反射率を1%以下にまで低減させる目的は2層レジストプロセスも3層レジストプロセスも変わらないのであるが、2層レジスト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層レジスト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ができる。

例えば、反射防止効果を付与させた珪素含有レジスト中間層膜が提案されている(例えば、特許文献9, 10参照)。

#### 【0015】

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が高く、光学材料の反射防止膜として広く工業的に用いられている。そして、3層レジストプロセスでは、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出来る。すなわち、3層レジスト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、レジスト下層膜に反射防止膜としての最高の効果は特に必要がない。むしろ、3層レジストプロセスの場合のレジスト下層膜には、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。

#### 【0016】

ここで、図3に、レジスト下層膜のn値を1.5、k値を0.6、膜厚を500nmで固定し、レジスト中間層膜のn値を1.5とし、k値を0~0.4の範囲、膜厚を0~400nmの範囲で変化させたときの基板反射率の変化を示す。

図3より、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、基板反射率が1%以下の十分な反射防止効果を得ることが出来ることが判る。通常反射防止膜として、膜厚が100nm以下で基板反射率を1%に押さえるためにはk値が0.2以上である必要があるが(図2参照)、レジスト下層膜である程度の反射を押さえることが出来る3層構造の中間層としては0.2より低い値のk値が最適値となる。

#### 【0017】

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基板反射率の変化を図4と5に示す。k値が0.2のレジスト下層膜は、2層レジスト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、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

10

20

30

40

50

よって変動するが、中間層の膜厚はほとんど変動せず、設定した膜厚で塗布できると考えられる。

【0018】

ここで、レジスト下層膜のk値が高い方(0.6の場合)が、50nm、110nm、170nm等の最適な中間層の膜厚を選択することによって、より薄膜で基板反射率を1%以下に抑えることが出来る。レジスト下層膜のk値が0.2の場合、250nmの膜厚では、基板反射率を1%以下にするために中間層の膜厚の制限はほとんどない。基板反射抑制中間層の膜厚選択の幅を広げるという観点からは、レジスト下層膜のk値は0.2の方が好ましいが、波長193nmにおけるk値が0.2と0.6の材料の基板加工時のエッチング耐性は、一般的にk値が0.6の材料の方が高い。また、k値が0.6のレジスト下層膜は、最適な中間層の膜厚によって、100nm以下の薄膜化においても、反射率を1%以下にすることが可能であり、高いエッチング耐性からも薄膜化が可能である。

10

【0019】

このように、3層レジストプロセスにおいては、基板エッチング時のエッチング耐性がより高く、かつ、適切なk値を有することで、レジスト中間層膜の膜厚が薄い場合であっても、基板反射率を低く抑えることが可能なレジスト下層膜が求められている。

【0020】

また、レジストの下地となる被加工膜がポラスシリカから成る低誘電絶縁膜の場合、ポジレジストでは裾引きやスペース部分にスカムが生じるポイズニングという問題が生じている。これは、アンモニアなどを使う基板洗浄工程時にポラスシリカにアンモニアが吸着し、レジストプロセス時にアンモニアが遊離し露光部に発生したレジストの酸を中和することによって発生すると考えられている。

20

このような問題に対して、基板洗浄後のポラスシリカ絶縁膜における耐ポイズニング効果が高いレジスト下層膜が求められている。

【0021】

【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

30

【特許文献6】特開2002-14474号公報

【特許文献7】特開2001-40293号公報

【特許文献8】特開2002-214777号公報

【特許文献9】米国特許第6506497号明細書

【特許文献10】米国特許第6420088号明細書

【非特許文献1】SPIE vol. 1925 (1993) p 377

【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

40

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

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

本発明はこのような問題点に鑑みてなされたもので、レジスト下層膜材料であって、ポリヒドロキシシスチレン、クレゾールノボラックなどよりも基板エッチング時のエッチング耐性に優れ、必要により反射防止効果のあるレジスト中間層膜と併せることで露光光に対して優れた反射防止効果を示し、かつ耐ポイズニング効果が高い、多層レジストプロセス、例えば2層又は3層レジストプロセスでの使用に好適なレジスト下層膜材料を提供する

50

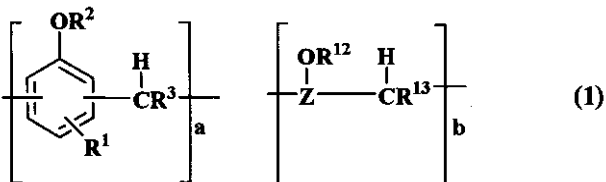
ことを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0023】

本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、リソグラフィーで用いられる多層レジスト膜のレジスト下層膜材料であって、少なくとも、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体を含むものであることを特徴とするレジスト下層膜材料を提供する(請求項1)。

【化2】



10

(上記一般式(1)中、 $R^1$ は水素原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数2~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基又はハロゲン原子であり、 $R^2$ 、 $R^{12}$ は同一又は異種の水素原子、炭素数1~6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数2~6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数1~10のアシル基、アルコキシカルボニル基、上記一般式(1)中で $R^2$ もしくは $R^{12}$ に結合する酸素原子とアセタール基を構成する基又はグリシジル基であり、 $R^3$ 、 $R^{13}$ は同一又は異種の水素原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又は炭素数6~10のアリール基である。 $a$ 、 $b$ は、それぞれ $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ で、 $0 < a + b < 1$ を満たす。 $Z$ は縮合多環式炭化水素であり、ヘテロ原子を有していても良い。)

20

【0024】

このように、少なくとも、上記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体を含むレジスト下層膜材料であれば、基板エッチング時のエッチング耐性に優れ、耐ポイゾニング効果が高いものとなる。

そして、このようなレジスト下層膜材料を用いることで、現像後のレジストパターン形状も良好となる。

30

【0025】

この場合、前記多層レジスト膜が、基板上に形成されるレジスト下層膜と、該下層膜の上に形成される珪素原子を含有するレジスト中間層膜と、該中間層膜の上に形成されるフォトリソ組成物のレジスト上層膜とから成る三層レジスト膜であることが好ましい(請求項2)。

【0026】

本発明のレジスト下層膜材料を三層レジストプロセスで用いれば、反射防止効果のあるレジスト中間層膜と併せることで露光光に対して優れた反射防止効果が得られるため、より高解像度のパターンを形成できる。

【0027】

そして、本発明のレジスト下層膜材料が、さらに架橋剤、酸発生剤、有機溶剤のうちいずれか1つ以上を含有するものであることが好ましい(請求項3)。

40

【0028】

このように、上記本発明のレジスト下層膜材料が、さらに架橋剤、酸発生剤、有機溶剤のうちいずれか1つ以上を含有することで、基板等への塗布後のベーク等により、レジスト下層膜内での架橋反応を促進させたり、基板等への塗布性を向上させたりすることができる。従って、このような材料から形成されたレジスト下層膜は、膜厚均一性が良く、レジスト上層膜あるいはレジスト中間層膜とのインターミキシングの恐れが少なく、レジスト上層膜等への低分子成分の拡散が少ないものとなる。

【0029】

50

さらに、本発明は、リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、前記本発明のレジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を基板上に形成し、該下層膜の上に珪素原子を含有するレジスト中間層膜を形成し、該中間層膜の上にフォトリソ組成物のレジスト上層膜を形成して3層レジスト膜を形成し、該レジスト3層膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像してレジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにしてレジスト中間層膜をエッチングし、少なくともパターンが形成されたレジスト中間層膜をマスクにしてレジスト下層膜をエッチングし、さらに、少なくともパターンが形成されたレジスト下層膜をマスクにして基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法を提供する（請求項4）。

10

**【0030】**

このように、本発明のレジスト下層膜材料を用いて形成したレジスト下層膜は、基板エッチング時のエッチング耐性に特に優れ、また必要により反射防止効果のあるレジスト中間層膜と併せることで優れた反射防止効果をもたらす、さらに耐ポイズニング効果が高いものとする。したがって、3層レジストプロセスのレジスト下層膜として用いれば、さらに高精度で基板にパターンを形成することができる。

**【0031】**

この場合、前記レジスト上層膜として、珪素原子を含有しないものを用い、前記レジスト中間層膜をマスクにした下層膜のエッチングを、酸素ガスを主体とするドライエッチングで行うことができる（請求項5）。

20

**【0032】**

レジスト上層膜として、珪素原子を含有しないものは、珪素原子を含有するものと比較して、解像性に優れるという利点がある。したがって、レジスト中間層膜に転写されるパターン、さらには、該レジスト中間層膜をマスクにして酸素ガスを主体とするドライエッチングにより下層膜に転写されるパターンも高精度とできる。従って、このようにパターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして基板をエッチングし、基板にパターンを形成すれば、より高精度のパターンを形成することができる。

**【0033】**

前記パターン回路領域の露光を、波長が248nmのKrFエキシマレーザーまたは波長が193nmのArFエキシマレーザーを用いて行うことができる（請求項6）。

30

**【0034】**

本発明に係るレジスト下層膜材料は、このようにパターン回路領域の露光を、波長が248nmのKrFエキシマレーザーまたは波長が193nmのArFエキシマレーザーを用いて行うパターン形成に特に好適に用いることができ、より高精度のパターンを形成することができる。

**【発明の効果】****【0035】**

以上説明したように、本発明によれば、基板加工に用いられる $CF_4$ / $CHF_3$ ガス及び $Cl_2$ / $BCl_3$ 系ガスエッチング等によるエッチング速度がポリヒドロキシシレン、クレゾールノボラックなどよりも遅く、すなわち基板エッチング時のエッチング耐性に優れ、また、必要により反射防止効果のあるレジスト中間層膜と併せることで露光光に対して優れた反射防止効果をもたらす、さらに現像後のレジストパターン形状も良好で、耐ポイズニング効果が高く、多層レジストプロセス、特に3層レジストプロセスでの使用に好適なレジスト下層膜材料を得ることができる。

40

**【発明を実施するための最良の形態】****【0036】**

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

前述のように、特に3層レジストプロセスの場合のレジスト下層膜には、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。そのために、エッ

50

チング耐性が高く、芳香族基を多く含有するノボラック樹脂を3層レジストプロセス用のレジスト下層膜として用いるのが好適である。例えば、ナフトールやヒドロキシアントラセンの様な縮合炭化水素をノボラック化した樹脂が提案されている（例えば、特開2002-14474号公報参照）。また、ポリアリーレン樹脂、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等の炭素割合が80wt%以上のレジスト下層膜を用いた3層プロセスのパターン形成方法が提案されている（例えば、特開2002-305187号公報参照）。

このようにレジスト下層膜材料として、炭素密度が高くエッチング耐性が高いナフトールやヒドロキシアントラセンの様な縮合炭化水素をノボラック化した樹脂を用いれば、エッチング耐性の向上が期待できる。しかしながら、本発明者らの検討によると、1-ナフトール単独のノボラック樹脂の分子量は低く、ポリスチレン換算のゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定において質量平均分子量が1000前後であり、多量の未反応のモノマーやオリゴマーなどの低分子量体が存在する。1-ヒドロキシアントラセン以上の炭素を有する縮合多環式炭化水素に至ってはほとんど単独では重合反応が進行しない。このようにレジスト下層膜材料に低分子量体が大量に残存すると、これがスピコート後のベーク中に揮発してコーターカップを汚したり、膜厚均一性が低下したりする問題を生じることがわかった。

10

## 【0037】

本発明者らは、さらに検討を重ねた結果、ヒドロキシ基を有する縮合炭化水素化合物は、フェノール類を重縮合することで分子量を上げることが可能であり、得られる重合体をレジスト下層膜として好適に用いることができることを見出し、本発明を完成させた。このように縮合炭化水素化合物のノボラック化反応の遅さをフェノール類との重縮合によって改善することにより、エッチング耐性が高く、しかもスピコートによって均一な膜を成膜でき、しかも段差基盤やビアホールなどの埋め込み特性も良好なレジスト下層膜を形成可能であるレジスト下層膜材料を得ることができる。

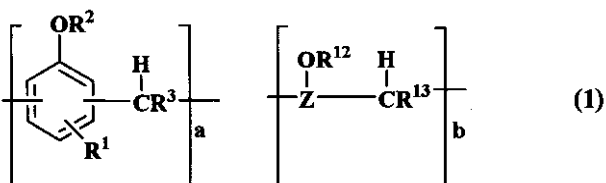
20

## 【0038】

すなわち、本発明のレジスト下層膜材料は、リソグラフィーで用いられる多層レジスト膜のレジスト下層膜材料であって、少なくとも、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体を含むものである。

## 【化3】

30



(上記一般式(1)中、 $R^1$ は水素原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数2~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基又はハロゲン原子であり、 $R^2$ 、 $R^{12}$ は同一又は異種の水素原子、炭素数1~6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数2~6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数1~10のアシル基、アルコキシカルボニル基、上記一般式(1)中で $R^2$ もしくは $R^{12}$ に結合する酸素原子とアセタール基を構成する基又はグリシジル基であり、 $R^3$ 、 $R^{13}$ は同一又は異種の水素原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又は炭素数6~10のアリール基である。 $a$ 、 $b$ は、それぞれ $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ で、 $0 < a + b < 1$ を満たす。 $Z$ は縮合多環式炭化水素であり、硫黄などのヘテロ原子を有していても良い。)

40

## 【0039】

本発明に係る重合体は、上記一般式(1)の繰り返し単位 $a$ および $b$ をそれぞれ1種類のみ含むものである場合もあるし、繰り返し単位 $a$ および/または $b$ を2種類以上含んでいる場合もある。

50

## 【0040】

このようなレジスト下層膜材料であれば炭素密度が高く、基板加工におけるドライエッチング耐性が非常に高い下層膜を得ることができる。

## 【0041】

また、このようなレジスト下層膜材料は2層または3層レジストプロセス等の多層レジストプロセスで用いることができるが、特に3層プロセスに好適に用いることができる。3層プロセスでは、必要により反射防止効果のある中間層と併せて用いることで基板反射率を1%以下に抑えることができる。

## 【0042】

また、このようなレジスト下層膜材料で形成した下層膜であれば、膜の緻密性に優れ、アンモニアガスの遮断効果が高く、これによってポイズニングの発生を抑えることが出来る。

また、このような下層膜であれば、特に波長300nm以下の高エネルギー線、具体的には248nm又は193nmのエキシマレーザー等による露光に好適に用いることができる。

## 【0043】

本発明に係るレジスト下層膜材料の合成方法は特に限定されないが、上述のようにたとえばヒドロキシ基を有する縮合炭化水素化合物をフェノール類と重縮合させることで得ることができる。

この重縮合反応で用いられるフェノール類としては、例えばフェノール、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、4-ビニルフェノール、4-プロピニルフェノール、4-アリルフェノール、4-エチニルフェノール、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-シクロヘキシルフェノール、3-シクロヘキシルフェノール、4-シクロヘキシルフェノール、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、イソチモールなどが挙げられる。

## 【0044】

また、上記重縮合反応で用いられるヒドロキシ基を有する縮合炭化水素化合物としては、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等のジヒドロキシナフタレン、ヒドロキシインデン、ヒドロキシベンゾチオフェン、ヒドロキシアントラセン、ヒドロキシアセナフチレン、ヒドロキシピレン、ヒドロキシフルオレン、ヒドロキシフェナントレン、ヒドロキシアズレン、ヒドロキシヘプタレン、ヒドロキシビフェニレン、ヒドロキシインダセン、ヒドロキシフルオラセン、ヒドロキシナフタセン、ヒドロキシアセアンチリレン、ヒドロキシペリレンなどが挙げられる。

## 【0045】

上記一般式(1)中、 $R^2$ 、 $R^{12}$ がグリシジル基のものは、一般式(1)に係るノボラックのフェノール性水酸基をエピクロルヒドリンを用いて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。また、 $R^2$ 、 $R^{12}$ が近接の酸素原子とアセタール基を形成しているものは、一般式(1)に係るノボラックのフェノール性水酸基とアルケニルエ

10

20

30

40

50

ーテル化合物を酸触媒下反応させて、あるいはハロゲン化アルキルエーテル化合物を用いて、塩基の存在下フェノール性水酸基をアルコキシアルキル基で保護することによって得ることができる。また、 $R^2$ 、 $R^{12}$ がアシル基のものは、一般式(1)に係るノボラックのフェノール性水酸基とアルキルカルボニルクロリドとの反応によって得ることができる。また、 $R^2$ 、 $R^{12}$ がアルコキシカルボニル基のものは、一般式(1)に係るノボラックのフェノール性水酸基と二炭酸ジアルキル化合物又はアルコキシカルボニルアルキルハライドとの反応によって得ることができる。

**【0046】**

ノボラック化の反応においては、上記縮合炭化水素化合物とフェノール類にアルデヒド類を加えて縮合反応を行う。ノボラック化に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、*o*-フェニルプロピルアルデヒド、*o*-フェニルプロピルアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-クロロベンズアルデヒド、*m*-クロロベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒド、*o*-ニトロベンズアルデヒド、*m*-ニトロベンズアルデヒド、*p*-ニトロベンズアルデヒド、*o*-メチルベンズアルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*p*-エチルベンズアルデヒド、*p*-*n*-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール等を挙げることができる。これらのうち、特にホルムアルデヒドを好適に用いることができる。

10

**【0047】**

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。

20

上記アルデヒド類の使用量は、上記縮合炭化水素化合物およびフェノール類1モルに対して0.2~5モルが好ましく、より好ましくは0.5~2モルである。

**【0048】**

また、上記ノボラック化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、トリル酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の酸性触媒を挙げることができる。

これらの酸性触媒の使用量は、上記縮合炭化水素化合物およびフェノール類1モルに対して $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルである。

30

**【0049】**

このような重縮合における反応溶媒としては、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等を用いることができる。これらの溶媒は、例えば、反応原料100質量部に対して0~2,000質量部の範囲で好適に用いることができる。

反応温度は、反応原料の反応性に依じて適宜選択することが出来るが、通常10~200の範囲である。

**【0050】**

また、重縮合の手順としては、たとえば、上記縮合炭化水素化合物、フェノール類、アルデヒド類、触媒を一括で仕込んでよいし、触媒存在下、上記縮合炭化水素化合物、フェノール類、アルデヒド類を滴下していてもよい。

40

**【0051】**

上記重縮合反応終了後、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。

**【0052】**

また、上記重縮合反応において、ヒドロキシ基を有する縮合炭化水素化合物とフェノール類はそれぞれ1種類づつを重縮合してもよいが、2種類以上の縮合炭化水素化合物および/またはフェノール類を重縮合してもよい。

**【0053】**

50

上記一般式(1)に示される重合体の共重合比は  $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$  であるが、好ましくは  $0.2 < a < 0.99$ 、 $0.01 < b < 0.7$ 、より好ましくは  $0.3 < a < 0.98$ 、 $0.02 < b < 0.6$  の範囲である。

【0054】

本発明の重合体のポリスチレン換算の分子量は、質量平均分子量(Mw)が1,000~30,000、特に2,000~20,000で有ることが好ましい。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、オリゴマー成分または分子量(Mw)1000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。

10

【0055】

また、本発明の一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体の波長193nm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。

【0056】

更に、他のポリマーとブレンドすることもできる。ブレンド用ポリマーは、前記一般式(1)の重合体と混合されて、スピンコーティングの成膜性や、段差基盤での埋め込み特性を向上させる役割を持つ。ブレンド用ポリマーとしては、炭素密度が高くエッチング耐性の高い材料が選ばれる。このような材料としては、たとえば、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、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'-ジメトキシ-4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1')-スピロピインデン-6,6'-ジオール、3,3,3',3'-テトラメチル-2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1')-スピロピインデン-6,6'-ジオール、3,3,3',3',4,4'-ヘキサメチル-2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1')-スピロピインデン-6,6'-ジオール、2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1')-スピロピインデン-5,5'-ジオール、5,5'-ジメチル-3,3,3',3'-テトラメチル-2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1')-スピロピインデン-6,6'-ジオール、1-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

20

30

40

50

ン、4-ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、5-ビニルノルボルナ-2-エン、  
 -ピネン、-ピネン、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  
 ラシクロドデセン、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。

上記ブレンド用ポリマーの配合量は、一般式(1)に示される重合体100質量部に対  
 して0~1000質量部、好ましくは0~500質量部である。

#### 【0057】

反射防止膜を含む下層膜に要求される性能の一つとして、上層膜、例えば珪素含有中間  
 層およびレジストとのインターミキシングがないこと、上層膜への低分子成分の拡散がない  
 ことが挙げられる[Proc. SPIE Vol. 2195, p 225-229 (1  
 994)]。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、上記一般式(1)において $R^2$ 、 $R^{12}$ が水素原子である  
 場合は、300以上の加熱によってヒドロキシ基が縮合反応することによって架橋させ  
 ることが出来る。

10

#### 【0058】

以上説明したようなレジスト下層膜材料に、さらに、架橋剤、酸発生剤、有機溶剤等を  
 含有させることで、該材料の基板等への塗布性を向上させたり、塗布後のベーク等により  
 、レジスト下層膜内での架橋反応を促進させることができる。従って、このようなレジス  
 ト下層膜は、膜厚均一性が良く、またレジスト上層膜とのインターミキシングの恐れが少  
 なく、レジスト上層膜への低分子の拡散が少なく、膜の剛性や耐溶媒性に優れたものとな  
 る。

20

以下、これらについて詳しく説明する。

#### 【0059】

本発明で使用可能な架橋剤の具体例を列挙すると、メチロール基、アルコキシメチル基  
 、アシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基で置換されたメラミン化合物、グ  
 アナミン化合物、グリコールウリル化合物又はウレア化合物、エポキシ化合物、イソシア  
 ネット化合物、アジド化合物、アルケニルエーテル基などの2重結合を含む化合物を挙げ  
 ることができる。これらは添加剤として用いてもよいが、ポリマー側鎖にペンダント基と  
 して導入してもよい。また、ヒドロキシ基を含む化合物も架橋剤として用いることができ  
 る。

30

#### 【0060】

前記架橋剤の具体例のうち、エポキシ化合物を例示すると、トリス(2,3-エポキシ  
 プロピル)イソシアヌレート、トリメチロールメタントリグリシジルエーテル、トリメチ  
 ロールプロパントリグリシジルエーテル、トリエチロールエタントリグリシジルエーテル  
 などが挙げられる。メラミン化合物を具体的に例示すると、ヘキサメチロールメラミン、  
 ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンの1~6個のメチロール基が  
 メトキシメチル化した化合物及びその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサ  
 シロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1~6個がアシロ  
 キシメチル化した化合物及びその混合物などが挙げられる。グアナミン化合物としては、  
 テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグア  
 ナミンの1~4個のメチロール基がメトキシメチル化した化合物及びその混合物、テトラ  
 メトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシグアナミン、テトラメチロールグアナミン  
 の1~4個のメチロール基がアシロキシメチル化した化合物及びその混合物などが挙げら  
 れる。グリコールウリル化合物としては、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメ  
 トキシグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグ  
 リコールウリルのメチロール基の1~4個がメトキシメチル基化した化合物及びその混合

40

50

物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～4個がアシロキシメチル化した化合物及びその混合物などが挙げられる。ウレア化合物としてはテトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1～4個のメチロール基がメトキシメチル基化した化合物及びその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。

【0061】

イソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート等が挙げられ、アジド化合物としては、1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ビスアジド、4, 4'-メチリデンビスアジド、4, 4'-オキシビスアジド等が挙げられる。

10

【0062】

アルケニルエーテル基を含む化合物としては、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1, 2-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルなどが挙げられる。

【0063】

ナフトールノボラック、m-及びp-クレゾールノボラック、ナフトール-ジシクロペンタジエンノボラック、m-及びp-クレゾール-ジシクロペンタジエンノボラック、4, 8-ビス(ヒドロキシメチル)トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-デカン、ペンタエリトリトール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、4, 4', 4''-メチリデントリスシクロヘキサノール、4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスシクロヘキサノール、[1, 1'-ビスシクロヘキシル]-4, 4'-ジオール、メチレンビスシクロヘキサノール、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジオール、[1, 1'-ビスシクロヘキシル]-3, 3', 4, 4'-テトラヒドロキシなどのアルコール基含有化合物、ビスフェノール、メチレンビスフェノール、2, 2'-メチレンビス[4-メチルフェノール]、4, 4'-メチリデン-ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-(1-メチル-エチリデン)ビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4, 4'-(1, 3-ジメチルブチリデン)ビスフェノール、4, 4'-(1-メチルエチリデン)ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4'-オキシビスフェノール、4, 4'-メチレンビスフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタノン、4, 4'-メチレンビス[2-メチルフェノール]、4, 4'-[1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、4, 4'-(1, 2-エタンジイル)ビスフェノール、4, 4'-(ジエチルシリレン)ビスフェノール、4, 4'-[2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4, 4', 4''-メチリデントリスフェノール、4, 4'-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、2, 6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール、4, 4', 4''-エチリジントリス[2-メチルフェノール]、4, 4', 4''-エチリジントリスフェノール、4, 6-ビス[(4-ヒドロキシフェニル)メチル]1, 3-ベンゼンジオール、4, 4'-[(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4', 4'', 4'''- (1, 2-エタンジイリデン)テトラキスフェノール、4, 4', 4'', 4'''-エタンジイリデン)テトラキス[2-メチルフェノール]、2, 2'-メチレンビス[6-[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メチルフェノール]、4, 4', 4'', 4'''- (1, 4-フェニレンジメチリジン)テトラキスフェノール、2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニルメチル)1, 3-ベンゼンジオー

20

30

40

50

ル、2, 4', 4'' - メチリデントリスフェノール、4, 4', 4''' - (3 - メチル - 1 - プロパニル - 3 - イリデン) トリスフェノール、2, 6 - ビス [ (4 - ヒドロキシ - 3 - フロロフェニル) メチル ] - 4 - フルオロフェノール、2, 6 - ビス [ 4 - ヒドロキシ - 3 - フルオロフェニル ] メチル ] - 4 - フルオロフェノール、3, 6 - ビス [ (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) メチル ] 1, 2 - ベンゼンジオール、4, 6 - ビス [ (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) メチル ] 1, 3 - ベンゼンジオール、p - メチルカリックス [ 4 ] アレン、2, 2' - メチレンビス [ 6 - [ (2, 5 / 3, 6 - ジメチル - 4 / 2 - ヒドロキシフェニル) メチル ] - 4 - メチルフェノール、2, 2' - メチレンビス [ 6 - [ (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) メチル ] - 4 - メチルフェノール、4, 4', 4'', 4''' - テトラキス [ (1 - メチルエチリデン) ビス (1, 4 - シクロヘキシリデン) ] フェノール、6, 6' - メチレンビス [ 4 - (4 - ヒドロキシフェニルメチル) - 1, 2, 3 - ベンゼントリオール、3, 3', 5, 5' - テトラキス [ (5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル) メチル ] - [ (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジオール ] などのフェノール低核体のヒドロキシ基をエピクロルヒドリンによってグリシジルエーテル化された化合物を架橋剤として用いることも出来る。

10

20

30

40

## 【0064】

本発明のレジスト下層膜材料における架橋剤の配合量は、ベースポリマー（全樹脂分）100部（質量部、以下同じ）に対して0～50部が好ましく、特に0～40部が好ましい。ただし3部以上であるとレジスト上層膜又はレジスト中間層膜とミキシングを起こす恐れが少なく、50部以下であれば反射防止効果が低下したり、架橋後の膜にひび割れが入ったり、炭素密度の低下によりエッチング耐性が低下する恐れが少ない。

## 【0065】

本発明のレジスト下層膜材料においては、熱などによる架橋反応を更に促進させるための酸発生剤を添加することができる。酸発生剤は熱分解によって酸を発生するものや、光照射によって酸を発生するものがあるが、いずれのものも添加することができる。

## 【0066】

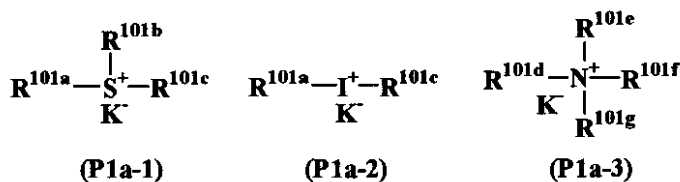
本発明のレジスト下層膜材料で使用される酸発生剤としては、

- i . 下記一般式 ( P 1 a - 1 )、( P 1 a - 2 )、( P 1 a - 3 ) 又は ( P 1 b ) のオニウム塩、
- ii . 下記一般式 ( P 2 ) のジアゾメタン誘導体、
- iii . 下記一般式 ( P 3 ) のグリオキシム誘導体、
- iv . 下記一般式 ( P 4 ) のビススルホン誘導体、
- v . 下記一般式 ( P 5 ) の N - ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、
- vi . - ケトスルホン酸誘導体、
- vii . ジスルホン誘導体、
- viii . ニトロベンジルスルホネート誘導体、
- ix . スルホン酸エステル誘導体

等が挙げられる。

## 【0067】

## 【化4】



(式中、R<sup>101a</sup>、R<sup>101b</sup>、R<sup>101c</sup>はそれぞれ炭素数1～12の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基、オキソアルケニル基、又は炭素数6～20

50

のアリール基、炭素数7～12のアラルキル基又はアリールオキソアルキル基、を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、 $R^{101b}$ と $R^{101c}$ とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 $R^{101b}$ 、 $R^{101c}$ はそれぞれ炭素数1～6のアルキレン基を示す。 $K^-$ は非求核性対向イオンを表す。 $R^{101d}$ 、 $R^{101e}$ 、 $R^{101f}$ 、 $R^{101g}$ は、 $R^{101a}$ 、 $R^{101b}$ 、 $R^{101c}$ に水素原子を加えて示される。 $R^{101d}$ と $R^{101e}$ 、 $R^{101d}$ と $R^{101e}$ と $R^{101f}$ とはそれぞれ環を形成してもよく、環を形成する場合には、 $R^{101d}$ と $R^{101e}$ 及び $R^{101d}$ と $R^{101e}$ と $R^{101f}$ は炭素数3～10のアルキレン基、又は式中の窒素原子を環の中に有する複素芳香族環を示す。)

#### 【0068】

上記 $R^{101a}$ 、 $R^{101b}$ 、 $R^{101c}$ 、 $R^{101d}$ 、 $R^{101e}$ 、 $R^{101f}$ 、 $R^{101g}$ は互いに同一であっても異なってもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。オキソアルケニル基としては、2-オキソ-4-シクロヘキセニル基、2-オキソ-4-プロペニル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。 $K^-$ の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネート等が挙げられる。

#### 【0069】

又、 $R^{101d}$ 、 $R^{101e}$ 、 $R^{101f}$ 、 $R^{101g}$ が式中の窒素原子を環の中に有する複素芳香族環は、イミダゾール誘導体(例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体(例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等)、ピロリジン誘導体(例えばピロリジン、*N*-メチルピロリジン、ピロリジノン、*N*-メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-*tert*-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メ

10

20

30

40

50

チル - 2 - ピリドン、4 - ピロリジノピリジン、1 - メチル - 4 - フェニルピリジン、2 - (1 - エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ペペリジン誘導体、ペペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H - インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3 - キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10 - フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

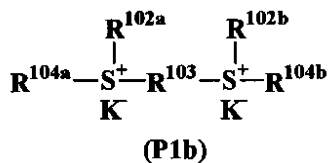
10

【0070】

(P1a - 1)と(P1a - 2)は光酸発生剤、熱酸発生剤の両方の効果があるが、(P1a - 3)は熱酸発生剤として作用する。

【0071】

【化5】



20

(式中、 $\text{R}^{102a}$ 、 $\text{R}^{102b}$ はそれぞれ炭素数1~8の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基を示す。 $\text{R}^{103}$ は炭素数1~10の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基を示す。 $\text{R}^{104a}$ 、 $\text{R}^{104b}$ はそれぞれ炭素数3~7の2 - オキソアルキル基を示す。 $\text{K}^-$ は非求核性対向イオンを表す。)

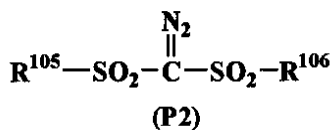
【0072】

上記 $\text{R}^{102a}$ 、 $\text{R}^{102b}$ として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4 - メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。 $\text{R}^{103}$ としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1, 4 - シクロヘキシレン基、1, 2 - シクロヘキシレン基、1, 3 - シクロペンチレン基、1, 4 - シクロオクチレン基、1, 4 - シクロヘキサジメチレン基等が挙げられる。 $\text{R}^{104a}$ 、 $\text{R}^{104b}$ としては、2 - オキソプロピル基、2 - オキソシクロペンチル基、2 - オキソシクロヘキシル基、2 - オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。 $\text{K}^-$ は式(P1a - 1)、(P1a - 2)及び(P1a - 3)で説明したものと同様のものを挙げる事ができる。

30

【0073】

【化6】



40

(式中、 $\text{R}^{105}$ 、 $\text{R}^{106}$ は炭素数1~12の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。)

【0074】

$\text{R}^{105}$ 、 $\text{R}^{106}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基

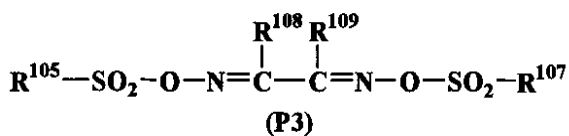
50

、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘブチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリアル基としてはフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリアル基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

10

【0075】

【化7】



(式中、 $\text{R}^{107}$ 、 $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ は炭素数1~12の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリアル基又はハロゲン化アリアル基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。 $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $\text{R}^{105}$ はP2式のものと同様である。)

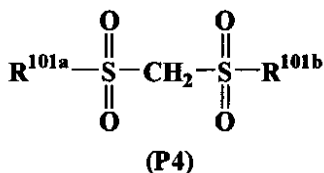
20

【0076】

$\text{R}^{107}$ 、 $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリアル基、ハロゲン化アリアル基、アラルキル基としては、 $\text{R}^{105}$ 、 $\text{R}^{106}$ で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0077】

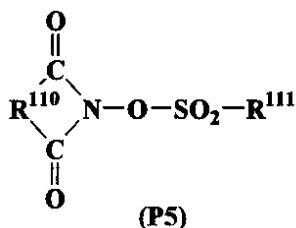
【化8】



(式中、 $\text{R}^{101a}$ 、 $\text{R}^{101b}$ は前記と同様である。)

【0078】

【化9】



40

(式中、 $\text{R}^{110}$ は炭素数6~10のアリーレン基、炭素数1~6のアルキレン基又は炭素数2~6のアルケニレン基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。 $\text{R}^{111}$ は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は置換のア

50

ルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基；炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基；炭素数3～5のヘテロ芳香族基；又は塩素原子、フッ素原子で置換されていてもよい。）

【0079】

ここで、 $R^{110}$ のアリーレン基としては、1,2-フェニレン基、1,8-ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、フェニルエチレン基、ノルボルナン-2,3-ジイル基等が、アルケニレン基としては、1,2-ビニレン基、1-フェニル-1,2-ビニレン基、5-ノルボルナン-2,3-ジイル基等が挙げられる。 $R^{111}$ のアルキル基としては、 $R^{101a} \sim R^{101c}$ と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプレニル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

10

20

【0080】

なお、更に置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が、炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*p*-アセチルフェニル基、*p*-ニトロフェニル基等が、炭素数3～5のヘテロ芳香族基としては、ピリジル基、フリル基等が挙げられる。

30

【0081】

酸発生剤は、具体的には、オニウム塩としては、例えばトリフルオロメタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリエチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸ピリジニウム、カンファースルホン酸トリエチルアンモニウム、カンファースルホン酸ピリジニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラ*n*-ブチルアンモニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸テトラフェニルアンモニウム、*p*-トルエンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ビス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニ

40

50

ウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキソシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1,2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩を挙げることができる。

10

## 【0082】

ジアゾメタン誘導体としては、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体を挙げることができる。

20

## 【0083】

グリオキシム誘導体としては、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(tert-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(パーフルオロオクタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(シクロヘキサンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-フルオロベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(キシレンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(カンファースルホニル)-ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体を挙げることができる。

30

40

## 【0084】

ビススルホン誘導体としては、ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス-p-トルエンス

50

ルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体を挙げる事ができる。

【0085】

-ケトスルホン誘導体としては、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等の-ケトスルホン誘導体を挙げる事ができる。

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

【0086】

ニトロベンジルスルホネート誘導体としては、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体を挙げる事ができる。

10

【0087】

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

【0088】

N-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体としては、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメ  
 タンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシン  
 イミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-オクタンスルホン酸エステル、N  
 -ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-ク  
 ロロエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドベンゼンスルホン酸エ  
 テル、N-ヒドロキシスクシンイミド-2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸エ  
 テル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキ  
 シスクシンイミド2-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルス  
 クシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エ  
 ステル、N-ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フ  
 エニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドメタンスル  
 ホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒド  
 ロキシフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドベンゼンス  
 ルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル  
 、N-ヒドロキシフタルイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタ  
 ルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸  
 エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドメタンスル  
 ホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドトリ  
 フルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカ  
 ルボキシイミドp-トルエンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスル  
 ホン酸エステル誘導体が挙げられる。

20

30

40

【0089】

特に、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタン  
 スルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロ  
 メタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエ  
 ンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブ  
 トキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert  
 -ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホ

50

ニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、1,2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、

ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、

ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)-ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、

ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、

N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等が好ましく用いられる。

【0090】

なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0091】

酸発生剤の添加量は、ベースポリマー100部に対して好ましくは0~50部、より好ましくは0.1~40部である。酸発生剤は必ずしも必要ではないが、0.1部以上であれば酸発生量が十分で、架橋反応が不十分となる恐れが少なく、50部以下であればレジスト上層膜又はレジスト中間層膜へ酸が移動することによるミキシング現象が起こる恐れが少ない。

【0092】

更に、本発明のレジスト下層膜材料には、保存安定性を向上させるための塩基性化合物を配合することができる。

【0093】

塩基性化合物としては、酸発生剤より微量に発生した酸が架橋反応を進行させるのを防ぐための、酸に対するクエンチャーの役割を果たす化合物が適している。

【0094】

このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0095】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジsec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシ

10

20

30

40

50

ルアミン、ジヘブチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N - ジメチルメチレンジアミン、N, N - ジメチルエチレンジアミン、N, N - ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ - n - プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ - n - ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ - sec - ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘブチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N' - テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

10

## 【0096】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。

## 【0097】

芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N - メチルアニリン、N - エチルアニリン、N - プロピルアニリン、N, N - ジメチルアニリン、2 - メチルアニリン、3 - メチルアニリン、4 - メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2 - ニトロアニリン、3 - ニトロアニリン、4 - ニトロアニリン、2, 4 - ジニトロアニリン、2, 6 - ジニトロアニリン、3, 5 - ジニトロアニリン、N, N - ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p - トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H - ピロール、1 - メチルピロール、2, 4 - ジメチルピロール、2, 5 - ジメチルピロール、N - メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4 - メチルイミダゾール、4 - メチル - 2 - フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2 - メチル - 1 - ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N - メチルピロリジン、ピロリジノン、N - メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4 - (1 - ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3 - メチル - 2 - フェニルピリジン、4 - tert - ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、プトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1 - メチル - 2 - ピリドン、4 - ピロリジノピリジン、1 - メチル - 4 - フェニルピリジン、2 - (1 - エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H - インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3 - キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10 - フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

20

30

40

## 【0098】

更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3 - アミノピラジン - 2 - カ

50

ルボン酸、メトキシアラニン)等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として 3 - ピリジンスルホン酸、p - トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2 - ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4 - キノリンジオール、3 - インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、N, N - ジエチルエタノールアミン、トリスプロパノールアミン、2, 2' - イミノジエタノール、2 - アミノエタノール、3 - アミノ - 1 - プロパノール、4 - アミノ - 1 - ブタノール、4 - (2 - ヒドロキシエチル)モルホリン、2 - (2 - ヒドロキシエチル)ピリジン、1 - (2 - ヒドロキシエチル)ピペラジン、1 - [2 - (2 - ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、10  
 ピペリジンエタノール、1 - (2 - ヒドロキシエチル)ピロリジン、1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - ピロリジノン、3 - ピペリジノ - 1, 2 - プロパンジオール、3 - ピロリジノ - 1, 2 - プロパンジオール、8 - ヒドロキシユロリジン、3 - クイヌクリジノール、3 - トロパノール、1 - メチル - 2 - ピロリジンエタノール、1 - アジリジンエタノール、N - (2 - ヒドロキシエチル)フタルイミド、N - (2 - ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。

【0099】

アミド誘導体としては、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。 20

【0100】

イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0101】

塩基性化合物の配合量は全ベースポリマー100部に対して0.001~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.001部以上であれば十分な配合効果が得られ、2部以下であれば熱で発生した酸を全てトラップして架橋しなくなる恐れが少ない。

【0102】

本発明のレジスト下層膜材料において使用可能な有機溶剤としては、一般式(1)で表される繰り返し単位を有する重合体、酸発生剤、架橋剤、その他添加剤等が溶解するものであれば特に制限はない。その具体例を列举すると、シクロヘキサノン、メチル - 2 - アミルケトン等のケトン類；3 - メトキシブタノール、3 - メチル - 3 - メトキシブタノール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール等のアルコール類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert - ブチル、プロピオン酸tert - ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノtert - ブチルエーテルアセテート等のエステル類等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を混合使用できるが、これらに限定されるものではない。 30 40

【0103】

本発明のレジスト下層膜材料においては、これら有機溶剤の中でもジエチレングリコールジメチルエーテルや1 - エトキシ - 2 - プロパノール、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル及びこれらの混合溶剤が好ましく使用される。

【0104】

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

【0105】

10

20

30

40

50

また、本発明は、リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、本発明のレジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を基板上に形成し、該下層膜の上に珪素原子を含有するレジスト中間層膜を形成し、該中間層膜の上にフォトレジスト組成物のレジスト上層膜を形成して3層レジスト膜を形成し、該レジスト3層膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像してレジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにしてレジスト中間層膜をエッチングし、少なくともパターンが形成されたレジスト中間層膜をマスクにしてレジスト下層膜をエッチングし、さらに、少なくともパターンが形成されたレジスト下層膜をマスクにして基板をエッチングして基板にパターンを形成することを特徴とするパターン形成方法を提供する。

10

**【0106】**

このような3層レジストプロセスについて、図6を参照して説明する。

本発明のレジスト下層膜22は、フォトレジストと同様にスピンコート法などで基板21上に形成することが可能である。スピンコート法などでレジスト下層膜22を形成した後、有機溶剤を蒸発させ、レジスト中間層膜24とのミキシング防止のため、架橋反応を促進させるためにベークをすることが望ましい。ベーク温度は80～300の範囲内で、10～300秒の範囲内が好ましく用いられる。なお、このレジスト下層膜22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。

次に、3層レジストプロセスの場合はその上に珪素含有のレジスト中間層膜24、更にその上に珪素を含まない単層レジスト層(レジスト上層膜23)を形成する(図6(a)参照)。

20

**【0107】**

この場合、このレジスト上層膜を形成するためのフォトレジスト組成物としては公知のものを使用することができる。すなわち、3層レジストプロセスにおけるレジスト上層膜23は、ポジ型でもネガ型でもどちらでも良く、通常用いられている単層レジストと同じものを用いることができる。

一方、3層レジストプロセス用の珪素含有のレジスト中間層膜24としてはポリシルセスキオキサンベースのものが好ましく用いられる。このレジスト中間層膜24に反射防止膜としての効果を持たせることによって、基板反射を抑えることができる。特に波長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時の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率が高くなるが、レジスト中間層膜で反射を抑えることによって基板反射率を例えば0.5%以下にすることができる。反射防止効果があるレジスト中間層膜としては、波長193nm露光用としてはフェニル基または珪素-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。また、反射防止膜としての効果があるレジスト中間層膜はSiON膜等も知られている。

30

**【0108】**

レジスト中間層膜24、レジスト上層膜23を形成する場合、前記レジスト下層膜を形成する場合と同様に、スピンコート法が好ましく用いられる。また、Chemical Vapour Deposition(CVD)法で形成したレジスト中間層膜をもちいることもできる。尚、CVD法よりスピンコート法による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。

40

レジスト上層膜23をスピンコート法などで形成後、プリベークを行うが、80～180で、10～300秒の範囲で行うのが好ましい。また、レジスト上層膜23の厚さは特に制限されないが、30～500nm、特に50～400nmが好ましい。

その後常法に従い、3層レジスト膜のパターン回路領域25の露光を行い(図6(b)参照)、ポストエクスポジューベーク(PEB)、現像を行い、レジスト上層膜にレジストパターンを得る(図6(c)参照)。

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、19

50

3 nm、157 nmのエキシマレーザー、3 ~ 20 nmの軟X線、電子ビーム、X線等を挙げることができるが、この中ではKrFエキシマレーザーによる波長248 nmのレーザー光またはArFエキシマレーザーによる波長193 nmのレーザー光が好ましく用いられる。

現像は、アルカリ水溶液を用いたパドル法、ディップ法などが用いられ、特にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38質量%水溶液を用いたパドル法が好ましく用いられ、室温で10秒~300秒の範囲で行われ、その後純水でリンスし、スピンドライあるいは窒素ブロー等によって乾燥される。

#### 【0109】

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層レジストプロセスにおけるレジスト中間層膜24のエッチングは、フロン系のガス等を用いて行い、レジストパターンをマスクにしてレジスト中間層膜24の加工を行う(図6(d)参照)。次いでレジスト下層膜22のエッチングは酸素ガスを主体とするドライエッチングなどを行い、レジスト中間層膜24に転写されたパターンをマスクにしてレジスト下層膜22の加工を行う(図6(e)参照)。酸素ガスを主体とするドライエッチングの場合、酸素ガスに加えて、He、Arなどの不活性ガスや、CO、CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>ガスを加えることも可能である。また、酸素ガスを用いないでCO、CO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>ガスだけでエッチングを行うこともできる。特に後者のガスはパターン側壁のアンダーカット防止のための側壁保護のために用いられる。

#### 【0110】

次の基板21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SiO<sub>2</sub>、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、ポリシリコン(p-Si)やAl、Wでは塩素系、臭素系ガスを主体としたエッチングを行う(図6(f)参照)。

基板加工をフロン系ガスでエッチングした場合、3層レジストプロセスの珪素含有のレジスト中間層膜24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、珪素含有のレジスト中間層膜24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。

本発明のレジスト下層膜は、これら基板のエッチング時のエッチング耐性に優れる特徴がある。

#### 【0111】

なお、図6に示すように基板21は、被加工層21bとベース層21aとで構成されて良い。基板21のベース層21aとしては、特に限定されるものではなく、Si、アモルファスシリコン(-Si)、p-Si、SiO<sub>2</sub>、SiN、SiON、W、TiN、Al等で被加工層21bと異なる材質のものが用いられても良い。被加工層21bとしては、Si、SiO<sub>2</sub>、SiON、SiN、p-Si、-Si、W、W-Si、Al、Cu、Al-Si等および種々の低誘電膜及びそのエッチングストッパー膜が用いられ、通常50~10,000 nm、特に100~5,000 nmの厚さに形成し得る。

#### 【実施例】

#### 【0112】

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

なお、分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレン換算の質量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)を求め、分散度(Mw/Mn)を求めた。

#### 【0113】

(合成例1)

300 mLのフラスコにm-クレゾールを160 g、1-ナフトールを50 g、37%ホルマリン水溶液を75 g、シュウ酸を5 g加え、100 で24時間攪拌させた。反応

10

20

30

40

50

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、188 g の下記ポリマー 1 を得た。

## 【0114】

GPC によりポリマー 1 の分子量 (Mw)、分散度 (Mw/Mn) を求め、<sup>1</sup>H-NMR 分析によりポリマー 1 中の繰り返し単位の比率を以下のように求めた。

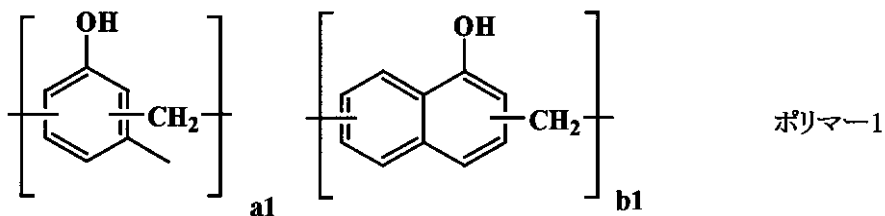
ポリマー 1 ; a1 : b1 (モル比) = 0.8 : 0.2

分子量 (Mw) = 12,000

分散度 (Mw/Mn) = 4.60

## 【化10】

10



## 【0115】

(合成例 2)

300 mL のフラスコに m-クレゾールを 160 g、1-ヒドロキシピレンを 70 g、37%ホルマリン水溶液を 75 g、シュウ酸を 5 g 加え、100 で 24 時間攪拌させた。反応後メチルイソブチルケトン 500 mL に溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去し、溶媒を減圧除去し、150、2 mmHg まで減圧し、水分、未反応モノマーを除き、193 g の下記ポリマー 2 を得た。

20

## 【0116】

GPC によりポリマー 2 の分子量 (Mw)、分散度 (Mw/Mn) を求め、<sup>1</sup>H-NMR 分析によりポリマー 2 中の繰り返し単位の比率を以下のように求めた。

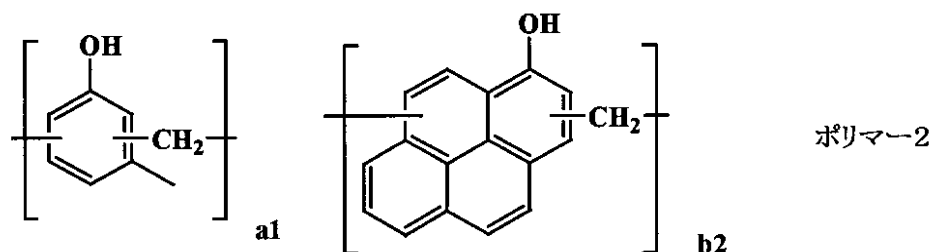
ポリマー 2 ; a1 : b2 (モル比) = 0.83 : 0.17

分子量 (Mw) = 12,700

分散度 (Mw/Mn) = 4.80

30

## 【化11】



## 【0117】

40

(合成例 3)

300 mL のフラスコに m-クレゾールを 160 g、2-ヒドロキシフルオレンを 60 g、37%ホルマリン水溶液を 75 g、シュウ酸を 5 g 加え、100 で 24 時間攪拌させた。反応後メチルイソブチルケトン 500 mL に溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去し、溶媒を減圧除去し、150、2 mmHg まで減圧し、水分、未反応モノマーを除き、190 g の下記ポリマー 3 を得た。

## 【0118】

GPC により分子量 (Mw)、分散度 (Mw/Mn) を求め、<sup>1</sup>H-NMR 分析によりポリマー 3 中の繰り返し単位の比率を以下のように求めた。

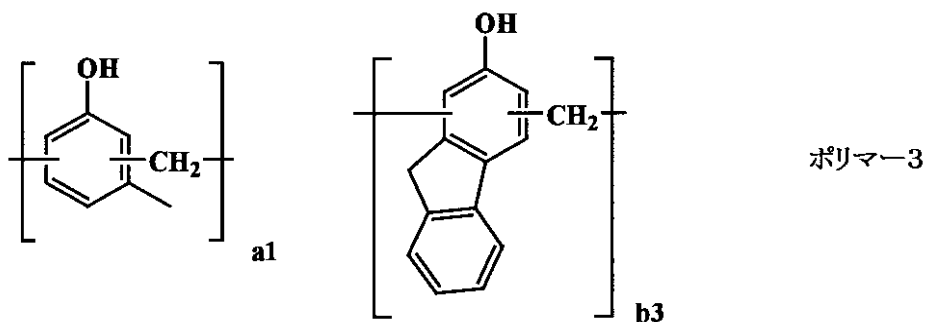
ポリマー 3 ; a1 : b3 (モル比) = 0.75 : 0.25

50

分子量 (Mw) = 10,800

分散度 (Mw / Mn) = 4.30

【化12】



10

【0119】

(合成例4)

300 mLのフラスコにm-クレゾールを160 g、6-ヒドロキシインデンを50 g、37%ホルマリン水溶液を75 g、シュウ酸を5 g加え、100 で24時間攪拌させた。反応後メチルイソブチルケトン500 mLに溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去し、溶媒を減圧除去し、150、2 mmHgまで減圧し、水分、未反応モノマーを除き、175 gの下記ポリマー4を得た。

20

【0120】

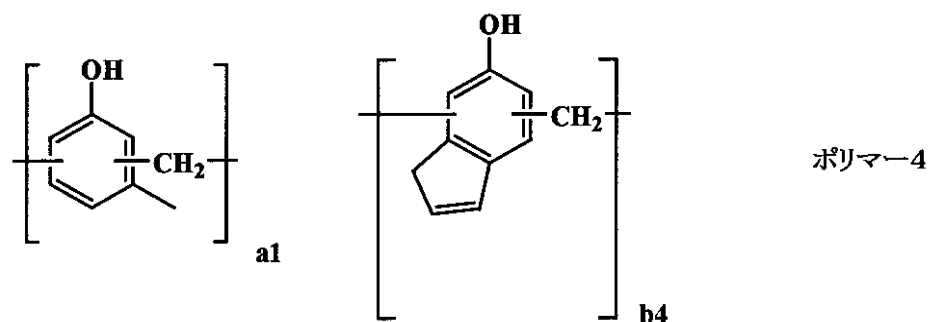
GPCにより分子量(Mw)、分散度(Mw / Mn)を求め、<sup>1</sup>H-NMR分析によりポリマー4中の繰り返し単位の比率を以下のように求めた。

ポリマー4 ; a1 : b4 (モル比) = 0.68 : 0.32

分子量 (Mw) = 9,800

分散度 (Mw / Mn) = 5.30

【化13】



30

【0121】

(合成例5)

1 Lのフラスコに上記合成例1で得られたポリマー1 (m-クレゾール 1-ナフトール樹脂) を125 g、エピクロルヒドリンを300 g入れ溶解させ、80 に加熱し、攪拌しながら20%水酸化ナトリウム220 gを3時間かけて滴下し、1時間の熟成攪拌の後、下層の食塩水を分離、未反応のエピクロルヒドリンを150 加熱で蒸留除去した。次にMIBK (メチルイソブチルケトン) を300 g加えて溶解させた後、水洗分離を3回繰り返して下層の水層を除去、乾燥濾過し、150 加熱によりMIBKを脱溶媒し、140 gの下記ポリマー5を得た。

40

【0122】

GPCにより分子量(Mw)、分散度(Mw / Mn)を求め、<sup>1</sup>H-NMR分析によりポリマー5中の繰り返し単位の比率を以下のように求めた。

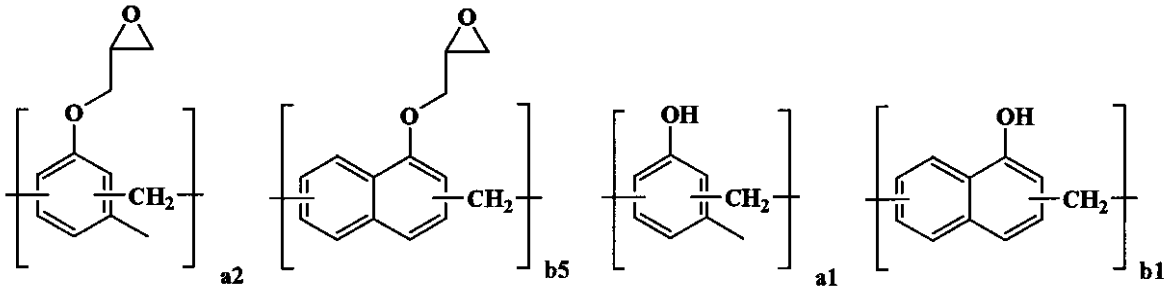
ポリマー5 ; a2 : b5 : a1 : b1 (モル比) = 0.4 : 0.06 : 0.4 : 0.14

50

分子量 (Mw) = 12,800

分散度 (Mw/Mn) = 4.60

【化14】



10

ポリマー5

【0123】

(合成例6)

2 Lのフラスコで上記合成例1で得られたポリマー1 (m-クレゾール 1-ナフトール樹脂) 125 gをピリジン1000 mLに溶解させ、45℃で攪拌しながら二炭酸ジtert-ブチル56 gを添加した。1時間反応させた後、水3 Lに反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン400 mLに溶解させ、水10 Lに滴下し、濾過後、真空乾燥させ、下記ポリマー6を得た。

20

【0124】

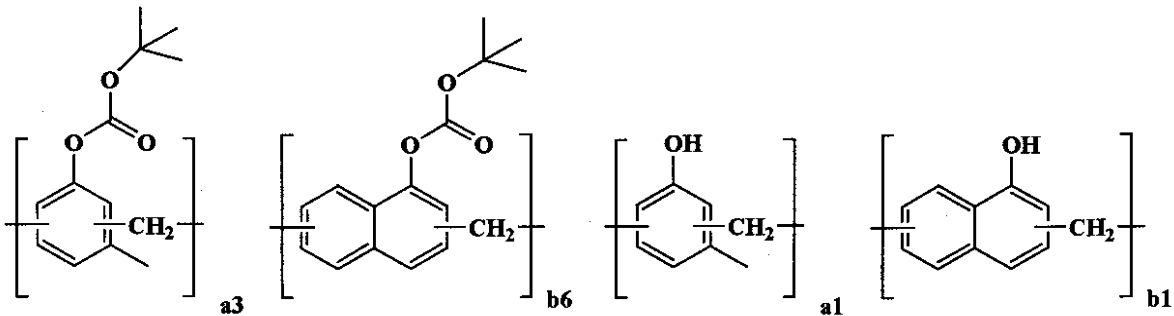
GPCにより分子量 (Mw)、分散度 (Mw/Mn) を求め、<sup>1</sup>H-NMR分析によりポリマー6中の繰り返し単位の比率を以下のように求めた。

ポリマー6 ; a3 : b6 : a1 : b1 (モル比) = 0.2 : 0.04 : 0.6 : 0.16

分子量 (Mw) = 12,600

分散度 (Mw/Mn) = 4.60

【化15】



30

ポリマー6

【0125】

(合成例7)

300 mLのフラスコにm-フェニルフェノールを220 g、1-ナフトールを50 g、37%ホルマリン水溶液を75 g、シュウ酸を5 g加え、100℃で24時間攪拌させた。反応後メチルイソブチルケトン500 mLに溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去し、溶媒を減圧除去し、150℃、2 mmHgまで減圧し、水分、未反応モノマーを除き、168 gの下記ポリマー7を得た。

40

【0126】

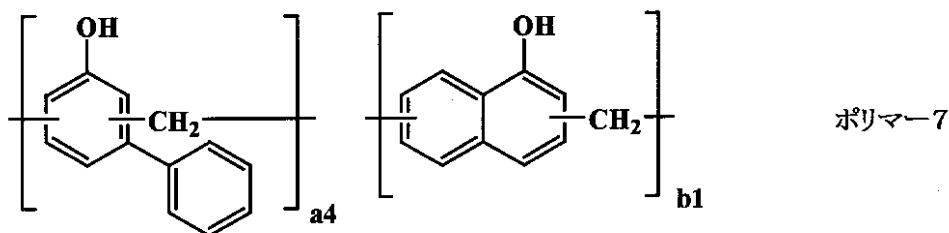
GPCにより分子量 (Mw)、分散度 (Mw/Mn) を求め、<sup>1</sup>H-NMR分析によりポリマー7中の繰り返し単位の比率を以下のように求めた。

ポリマー7 ; a4 : b1 (モル比) = 0.8 : 0.2

50

分子量 (Mw) = 6,000  
 分散度 (Mw / Mn) = 4.70

【化16】



10

【0127】

(比較合成例1)

300 mLのフラスコにm-クレゾールを200 g、37%ホルマリン水溶液を75 g、シュウ酸を5 g加え、100 で24時間攪拌させた。反応後メチルイソブチルケトン500 mLに溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去し、溶媒を減圧除去し、150、2 mmHgまで減圧し、水分、未反応モノマーを除き、193 gの下記比較ポリマー1を得た。

【0128】

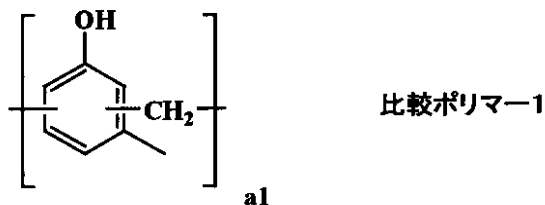
GPCにより分子量(Mw)、分散度(Mw / Mn)を求め、<sup>1</sup>H-NMR分析により比較ポリマー1中の繰り返し単位の比率を以下のように求めた。

20

比較ポリマー1 ; a1=1.0

分子量 (Mw) = 18,000  
 分散度 (Mw / Mn) = 4.80

【化17】



30

【0129】

(比較合成例2)

300 mLのフラスコに1-ナフトールを200 g、37%ホルマリン水溶液を75 g、シュウ酸を5 g加え、100 で24時間攪拌させた。反応後メチルイソブチルケトン500 mLに溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去し、溶媒を減圧除去し、150、2 mmHgまで減圧し、水分、未反応モノマーを除き、85 gの下記比較ポリマー2を得た。

【0130】

40

GPCにより分子量(Mw)、分散度(Mw / Mn)を求め、<sup>1</sup>H-NMR分析により比較ポリマー2中の繰り返し単位の比率を以下のように求めた。

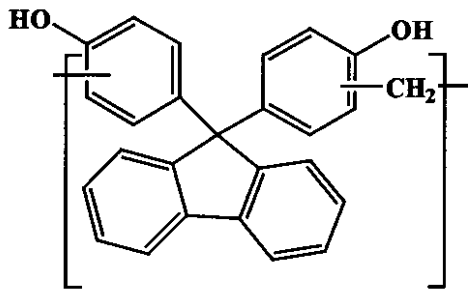
比較ポリマー2 ; b1=1.0

分子量 (Mw) = 1,100  
 分散度 (Mw / Mn) = 3.40



ブレンドポリマー 3 ; 分子量 ( Mw ) = 8 , 8 0 0  
分散度 ( Mw / Mn ) = 4 . 5 0

【化 2 1】



ブレンドポリマー 3

10

【 0 1 3 5】

( 実施例、比較例 )

[ レジスト下層膜材料、レジスト中間層膜材料の調製 ]

上記の合成例 1 ~ 7 で示される重合体、比較合成例 1 ~ 2 で示される重合体、ブレンドポリマー合成例 1 ~ 3 で示される重合体、下記 Kr F 珪素含有中間層ポリマー 1 および Ar F 珪素含有中間層ポリマー 1 で示される珪素含有中間層用ポリマー、下記 AG 1、AG 2 で示される酸発生剤、下記 CR 1、CR 2 で示される架橋剤を、FC - 430 (住友スリーエム社製) 0.1 質量% を含む有機溶剤中に表 1 に示す割合で溶解させ、0.1 μm のフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによってレジスト下層膜材料 ( 実施例 1 ~ 15、比較例 1 ~ 2 )、レジスト中間層膜材料 ( SOG 1、SOG 2 ) の溶液をそれぞれ調製した。

20

【 0 1 3 6】

表 1 中の各組成は次の通りである。

ポリマー 1 ~ 7 : 合成例 1 ~ 7 より

ブレンドポリマー 1 ~ 3 : ブレンドポリマー合成例 1 ~ 3 より

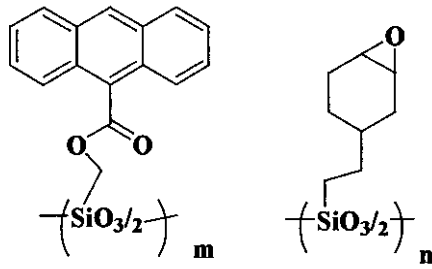
比較ポリマー 1 ~ 2 : 比較合成例 1 ~ 2 より

珪素含有中間層用ポリマー :

Ar F 珪素含有中間層ポリマー 1 ( モル比 ( o : p : q ) = 0 . 2 : 0 . 5 : 0 . 3、  
分子量 ( Mw ) = 3 , 4 0 0 ) , Kr F 珪素含有中間層ポリマー 1 ( モル比 ( m : n ) =  
0 . 3 : 0 . 7、分子量 ( Mw ) = 2 , 5 0 0 ) ( 下記構造式参照 )

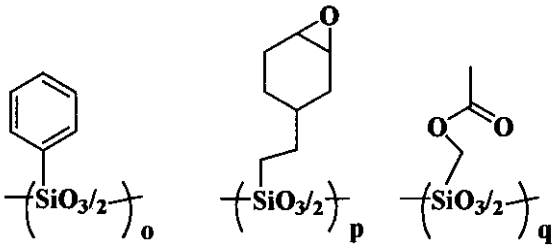
30

【化 2 2】



KrF珪素含有中間層ポリマー1

10

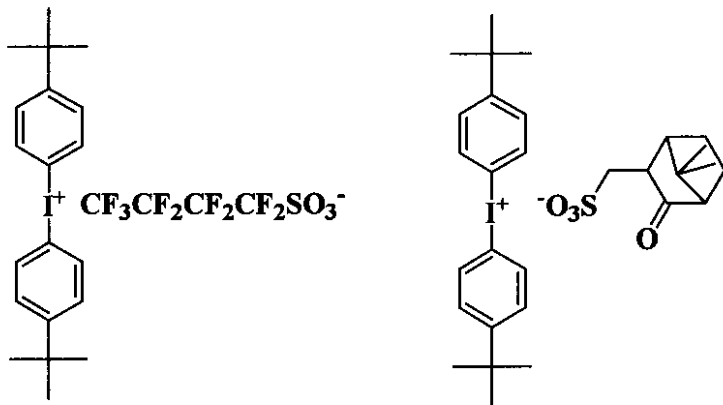


ArF珪素含有中間層ポリマー1

20

酸発生剤： A G 1、 2（下記構造式参照）

【化 2 3】



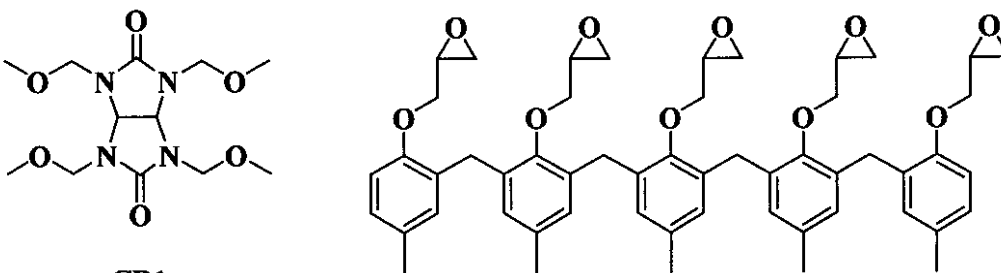
AG1

AG2

30

架橋剤： C R 1、 2（下記構造式参照）

【化 2 4】



CR1

CR2

40

有機溶剤： 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 3 7】

このように調製したレジスト下層膜材料（実施例 1 ～ 1 5、 比較例 1 ～ 2）を 8 インチ

50

(約200mm)シリコン基板の上に塗布して、実施例1～3では300で60秒間ベークし、実施例4～15および比較例1～2では200で60秒間ベークし、膜厚300nmのレジスト下層膜を形成した。また、中間層膜として、上記で調製したレジスト中間層膜材料(SOG1、SOG2)の溶液をスピコートにより塗布して、200で60秒間ベークし、膜厚100nmの珪素含有レジスト中間層膜をそれぞれ形成した。

レジスト下層膜とレジスト中間層膜を形成後、J.A.ウーラム社の入射角度可変の分光エリプソメーター(VASE)で波長193nm、248nmにおけるレジスト下層膜、レジスト中間層膜の屈折率( $n$ ,  $k$ )を求め、その結果を表1に示した。

また、大日本スクリーン製造社製膜厚計ラムダエースを用いて8インチウエーハ全面の膜厚を計測し、膜厚の最大値と最小値の差を求め、その結果を膜厚均一性として表1に示した。

10

【0138】

【表 1】

レジスト 下層膜材料等	重合体 (質量部)	架橋剤 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	有機溶剤 (質量部)	膜厚均一性 (nm)	屈折率 (193nm)		屈折率 (248nm)	
						n 値	k 値	n 値	k 値
実施例 1	ポリマー1 (20)	-	-	PGMEA (100)	3	1.48	0.55	1.95	0.28
実施例 2	ポリマー2 (20)	-	-	PGMEA (100)	3	1.46	0.57	2.06	0.17
実施例 3	ポリマー3 (20)	-	-	PGMEA (100)	3	1.49	0.53	1.86	0.15
実施例 4	ポリマー1 (20)	CR1 (2.0)	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	1	1.49	0.53	1.96	0.21
実施例 5	ポリマー2 (20)	CR1 (2.0)	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	1	1.48	0.55	2.03	0.15
実施例 6	ポリマー3 (20)	CR1 (2.0)	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	1	1.50	0.51	1.88	0.12
実施例 7	ポリマー4 (20)	CR1 (2.0)	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	1	1.48	0.52	1.83	0.03
実施例 8	ポリマー5 (20)	-	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	3	1.49	0.53	1.94	0.22
実施例 9	ポリマー6 (20)	-	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	3	1.49	0.52	1.98	0.21
実施例 10	ポリマー7 (20)	-	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	3	1.40	0.55	1.85	0.20
実施例 11	ポリマー1 (20)	CR2 (2.0)	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	2	1.44	0.55	1.98	0.22
実施例 12	ポリマー1 (20)	CR1 (2.0)	AG2 (0.1)	PGMEA (100)	1	1.46	0.33	1.92	0.21
実施例 13	ブレンドポリマー1 (10) ポリマー1 (10)	CR2 (2.0)	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	3	1.52	0.40	1.78	0.28
実施例 14	ブレンドポリマー2 (10) ポリマー1 (10)	CR1 (2.0)	AG2 (0.1)	PGMEA (100)	2	1.43	0.45	1.96	0.12
実施例 15	ブレンドポリマー3 (10) ポリマー1 (10)	CR1 (2.0)	AG1 (0.1)	PGMEA (100)	2	1.37	0.58	2.05	0.28
SOG1	ArF 珪素含有 中間層ポリマー1 (20)	-	AG1 (1)	PGMEA (1000)	1	1.66	0.15	1.60	0.01
SOG2	KrF 珪素含有 中間層ポリマー1 (20)	-	AG1 (1)	PGMEA (1000)	1	1.53	0.28	1.78	0.15
比較例 1	比較ポリマー1 (28.0)	CR1 (2.0)	AG1 (1)	PGMEA (100)	8	1.30	0.63	1.96	0.06
比較例 2	比較ポリマー2 (28.0)	CR1 (2.0)	AG1 (1)	PGMEA (100)	30	1.32	0.32	2.10	0.36

【0139】

表 1 に示されるように、実施例 1 ~ 15 のレジスト下層膜は、塗布後の膜厚均一性に優

れ、波長193nmで適切な屈折率( $n$ ,  $k$ )を有し、すなわち $k$ 値が0.2~0.8の範囲内であり、波長248nmでも適切な屈折率( $n$ ,  $k$ )を有し、必要によりレジスト中間層膜と組み合わせることで、十分な反射防止効果を発揮できる。

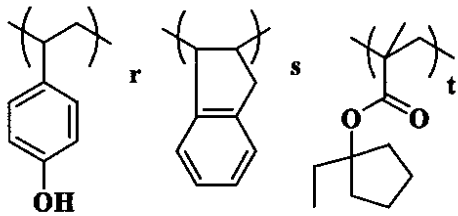
【0140】

[レジスト上層膜材料の調製]

レジスト上層膜のベース樹脂として下記重合体(KrF単層レジストポリマー1, ArF単層レジストポリマー1)を準備した。

【0141】

【化25】



KrF単層レジストポリマー1

10

【0142】

KrF単層レジストポリマー1は、上に示される繰り返し単位 $r$ ,  $s$ ,  $t$ からなる重合体である。この重合体のモル比及び分子量( $M_w$ )を以下に示す。

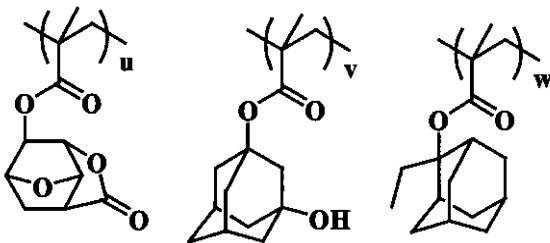
20

モル比  $r : s : t = 0.70 : 0.10 : 0.20$

分子量( $M_w$ ) = 9,300

【0143】

【化26】



ArF単層レジストポリマー1

30

【0144】

ArF単層レジストポリマー1は、上に示される繰り返し単位 $u$ ,  $v$ ,  $w$ からなる重合体である。この重合体のモル比及び分子量( $M_w$ )を以下に示す。

モル比  $u : v : w = 0.40 : 0.30 : 0.30$

分子量( $M_w$ ) = 7,800

【0145】

上記準備した重合体(KrF単層レジストポリマー1, ArF単層レジストポリマー1)、酸発生剤(PAG1)、塩基性化合物(TMMEA)をFC-430(住友スリーエム社製)0.1質量%を含む有機溶剤中に表2に示す割合で溶解させ、0.1 $\mu$ mのフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによってKrF用レジスト上層膜材料の溶液およびArF用レジスト上層膜材料の溶液を調製した。

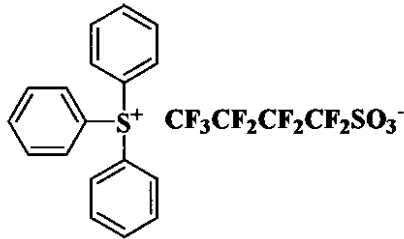
40

【0146】

表2中の各組成は次の通りである。

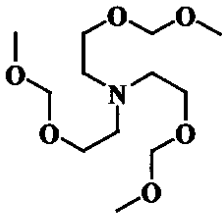
酸発生剤: PAG1(下記構造式参照)

## 【化 2 7】

**PAG1**

塩基性化合物： T M M E A (下記構造式参照)

## 【化 2 8】

**TMMEA**

有機溶剤： 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 4 7】

## 【表 2】

レジスト上層膜材料	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基性化合物 (質量部)	有機溶剤 (質量部)
KrF用 レジスト上層膜材料	KrF単層レジストポリマー1 (100)	PAG1 (4.0)	TMMEA (0.3)	PGMEA (1,200)
ArF用 レジスト上層膜材料	ArF単層レジストポリマー1 (100)	PAG1 (2.2)	TMMEA (0.3)	PGMEA (1,200)

## 【0 1 4 8】

## [パターン形状の観察]

## (1) レジストパターン形状の観察

## 1) KrF露光

上記調製したレジスト下層膜材料(実施例1, 4, 8~15)の溶液を膜厚300nmのSiO<sub>2</sub>膜を有する基板の上に塗布して、実施例1では300で60秒間バークし、実施例4, 8~15では200で60秒間バークし、膜厚400nmのレジスト下層膜を形成した。次いで、その上に上記調製したレジスト中間層膜材料(SOG2)の溶液を塗布して200で60秒間バークして膜厚80nmのレジスト中間層膜を形成した。次いで、上記調製したKrF用レジスト上層膜材料の溶液を塗布し、120で60秒間バークして膜厚150nmのレジスト上層膜を形成した。次いで、KrF露光装置(ニコン社製; S203B、NA0.68、0.7、2/3輪体照明、6%透過率ハーフトーン位相シフトマスク)で露光し、110で60秒間バーク(PEB)し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で60秒間現像し、ポジ型のパターンを得た。この得られたレジストパターンの0.14μmL/Sのパターン形状を日立製作所製電子顕微鏡(S-4700)にて観察した結果を表3に示す。

## 【0 1 4 9】

## 2) ArF露光

10

20

30

40

50

上記調製したレジスト下層膜材料（実施例 1 ~ 15、比較例 1 ~ 2）の溶液を膜厚 300 nm の  $\text{SiO}_2$  膜を有する基板上に塗布して、実施例 1 ~ 3 では 300 で 60 秒間ベークし、実施例 4 ~ 15 および比較例 1 ~ 2 では 200 で 60 秒間ベークし、膜厚 200 nm のレジスト下層膜を形成した。次いで、その上に上記調製したレジスト中間層膜材料（SOG1）の溶液を塗布して 200 で 60 秒間ベークして膜厚 70 nm のレジスト中間層膜を形成した。次いで、上記調製した ArF 用レジスト上層膜材料の溶液を塗布し、130 で 60 秒間ベークして膜厚 150 nm のレジスト上層膜を形成した。次いで、ArF 露光装置（ニコン社製；S307E、NA0.85、0.93、4/5 輪体照明、6% 透過率ハーフトーン位相シフトマスク）で露光し、110 で 60 秒間ベーク（PEB）し、2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で 60 秒間現像し、ポジ型のパターンを得た。この得られたレジストパターンの  $0.08 \mu\text{m}$  L/S のパターン形状を日立製作所製電子顕微鏡（S-4700）にて観察した結果を表 4 に示す。

10

#### 【0150】

##### （2） レジスト中間層膜に転写されたパターン形状の観察

次に、上記レジストパターン形状の観察で用いたのと同様の材料及び方法を用いてレジストパターンを形成後、得られたレジストパターンをレジスト中間層膜に下記条件で転写した。

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	20
RF パワー	1,000 W	
ギャップ	9 mm	
$\text{CHF}_3$ ガス流量	20 ml/min	
$\text{CF}_4$ ガス流量	60 ml/min	
Ar ガス流量	200 ml/min	
時間	30 sec	

#### 【0151】

この得られたパターン形状を日立製作所製電子顕微鏡（S-4700）にて観察した結果を表 3、4 に示す。

#### 【0152】

30

##### （3） レジスト下層膜に転写されたパターン形状の観察

次に、上記レジスト中間層膜に転写されたパターン形状の観察で用いたのと同様の材料及び方法を用いて、レジストパターンをレジスト中間層膜に転写して、得られたパターンを、下記酸素ガスを主体とするエッチングでレジスト下層膜に転写した。

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	450 mTorr (60.0 Pa)	40
RF パワー	600 W	
Ar ガス流量	40 sccm	
$\text{O}_2$ ガス流量	60 sccm	
ギャップ	9 mm	
時間	20 sec	

#### 【0153】

この得られたパターン形状を日立製作所製電子顕微鏡（S-4700）にて観察した結果を表 3、4 に示す。

#### 【0154】

##### （4） 基板に形成したパターン形状の観察

次に、上記レジスト下層膜に転写されたパターン形状の観察で用いたのと同様の材料及び方法を用いて、パターンが形成されたレジスト下層膜をマスクとして、東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置 TE-8500P を用い、 $\text{CF}_4$  /  $\text{CHF}_3$  系ガスで基板をエッチングした。

50

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
ギャップ	9 mm
CHF <sub>3</sub> ガス流量	30 ml/min
CF <sub>4</sub> ガス流量	30 ml/min
Arガス流量	100 ml/min
時間	60 sec

【0155】

この得られたパターン形状を日立製作所製電子顕微鏡(S-4700)にて観察した結果を表3、4に示す。 10

【0156】

【表3】

レジスト下層膜材料	レジスト上層膜材料	現像後パターン形状	レジスト中間層膜転写エッチング後パターン形状	レジスト下層膜転写エッチング後パターン形状	基板転写エッチング後パターン形状
実施例1	KrF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例4	KrF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例8	KrF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例9	KrF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例10	KrF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例11	KrF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例12	KrF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例13	KrF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例14	KrF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例15	KrF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状

20

30

40

【0157】

【表 4】

レジスト下層膜材料	レジスト上層膜材料	現像後パターン形状	レジスト中間層膜転写エッチング後パターン形状	レジスト下層膜転写エッチング後パターン形状	基板転写エッチング後パターン形状
実施例1	ArF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例2	ArF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例3	ArF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例4	ArF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例5	ArF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例6	ArF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例7	ArF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例8	ArF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例9	ArF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例10	ArF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例11	ArF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例12	ArF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例13	ArF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例14	ArF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例15	ArF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状
比較例1	ArF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	テーパ形状と膜減り
比較例2	ArF用レジスト上層膜材料	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状

10

20

30

40

## 【0158】

表3に示されているように、実施例1、4、8～15のレジスト下層膜材料では、KrF露光における現像後のレジストパターン形状、レジスト中間層膜に転写されたパターン形状、レジスト下層膜に転写されたパターン形状、ならびに基板に転写されたパターン形

50

状のいずれもが良好であり、アスペクト比の高いパターンが形成可能であることが判る。

また、表4に示されているように、実施例1～15のレジスト下層膜材料では、ArF露光における現像後のレジストパターン形状、レジスト中間層膜に転写されたパターン形状、レジスト下層膜に転写されたパターン形状、ならびに基板に転写されたパターン形状のいずれもが良好であり、アスペクト比の高いパターンが形成可能であることが判る。

【0159】

[ドライエッチング耐性評価]

ドライエッチング耐性の試験では、上記のように調製したレジスト下層膜材料(実施例1～15、比較例1～2)の溶液を8インチ(約200mm)シリコン基板上に塗布し、実施例1～3では300で60秒間ベークし、実施例4～15および比較例1～2では200で60秒間ベークし、膜厚300nmのレジスト下層膜を形成した。これを以下のような2系統の条件で評価した。

(1) CF<sub>4</sub>/CHF<sub>3</sub>系ガスでのエッチング試験

東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後のレジスト下層膜の膜厚差を測定した。

エッチング条件は前記基板に形成したパターン形状の観察の時の条件と同様である。

この結果を表5に示した。

【0160】

【表5】

レジスト下層膜材料	CF <sub>4</sub> /CHF <sub>3</sub> 系ガスエッチング速度 (nm/min)
実施例1	98
実施例2	92
実施例3	95
実施例4	100
実施例5	99
実施例6	97
実施例7	102
実施例8	97
実施例9	98
実施例10	88
実施例11	96
実施例12	98
実施例13	96
実施例14	82
実施例15	91
比較例1	120
比較例2	95

【0161】

(2) Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>系ガスでのエッチング試験

日電アネルバ株式会社製ドライエッチング装置L-507D-Lを用い、エッチング前後のレジスト下層膜の膜厚差を求めた。

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	300 W
ギャップ	9 mm
Cl <sub>2</sub> ガス流量	30 ml / min
BCl <sub>3</sub> ガス流量	30 ml / min
CHF <sub>3</sub> ガス流量	100 ml / min
O <sub>2</sub> ガス流量	2 ml / min
時間	60 sec

この結果を表 6 に示した。

【0162】

【表 6】

レジスト下層膜材料	Cl <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> 系ガスエッチング速度 (nm/min)
実施例1	105
実施例2	100
実施例3	98
実施例4	108
実施例5	102
実施例6	100
実施例7	108
実施例8	106
実施例9	105
実施例10	98
実施例11	104
実施例12	108
実施例13	103
実施例14	92
実施例15	100
比較例1	133
比較例2	102

【0163】

表 5, 6 に示されるように、実施例 1 ~ 15 では、CF<sub>4</sub>/CHF<sub>3</sub>系ガスでのエッチングおよび Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>系ガスでのエッチングの速度は、比較例 1 (m-クレゾールノボラック樹脂) と比較して遅い。したがって、実施例 1 ~ 15 のレジスト下層膜は、基板エッチング時のエッチング耐性に非常に優れたものであることが判る。

【0164】

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

【図面の簡単な説明】

【0165】

【図 1】 2 層レジストプロセスにおけるレジスト下層膜の屈折率 k 値を 0.3 で固定し、屈折率 n 値を 1.0 ~ 2.0 の範囲で変化させた時の、レジスト下層膜の膜厚と基板反射率の関係を示すグラフである (露光波長を 193 nm、レジスト上層膜の n 値は 1.74、k 値は 0.02 としている)。

【図 2】 2 層レジストプロセスにおけるレジスト下層膜の屈折率 n 値を 1.5 で固定し、

10

20

30

40

50

k 値を 0 ~ 0.8 の範囲で変化させた時の、レジスト下層膜の膜厚と基板反射率の関係を示すグラフである（露光波長を 193 nm、レジスト上層膜の n 値は 1.74、k 値は 0.02 としている）。

【図 3】3 層レジストプロセスにおけるレジスト下層膜の屈折率 n 値を 1.5、k 値を 0.6、膜厚を 500 nm で固定し、レジスト中間層膜の n 値を 1.5 とし、k 値を 0 ~ 0.4 の範囲、膜厚を 0 ~ 400 nm の範囲で変化させた時の、基板反射率の変化を示すグラフである。

【図 4】3 層レジストプロセスにおけるレジスト下層膜の屈折率 n 値を 1.5、k 値を 0.2、レジスト中間層膜の n 値を 1.5、k 値を 0.1 で固定し、レジスト下層膜とレジスト中間層膜の膜厚を変化させたときの基板反射率の変化を示すグラフである。

【図 5】3 層レジストプロセスにおけるレジスト下層膜の屈折率 n 値を 1.5、k 値を 0.6、中間層の n 値を 1.5、k 値を 0.1 で固定し、レジスト下層膜とレジスト中間層膜の膜厚を変化させたときの基板反射率の変化を示すグラフである。

【図 6】3 層レジストプロセスによる本発明のパターン形成方法の一例を示す説明図である。

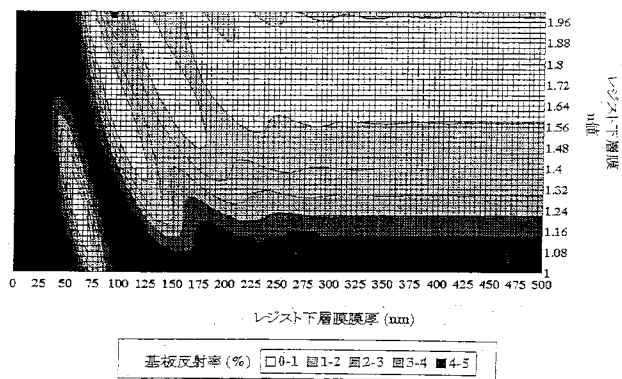
【符号の説明】

【0166】

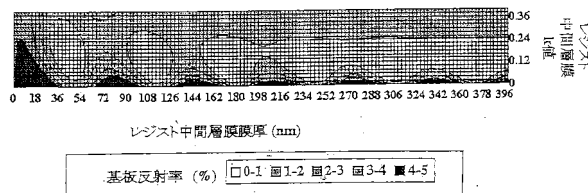
21...基板、 21a...ベース層、 21b...被加工層、 22...レジスト下層膜、  
23...レジスト上層膜、 24...レジスト中間層膜、 25...パターン回路領域。

10

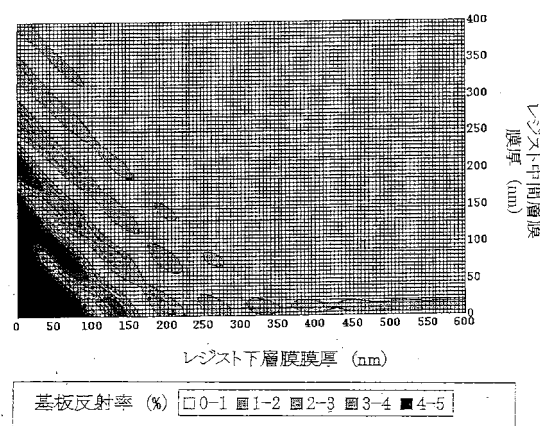
【図 1】



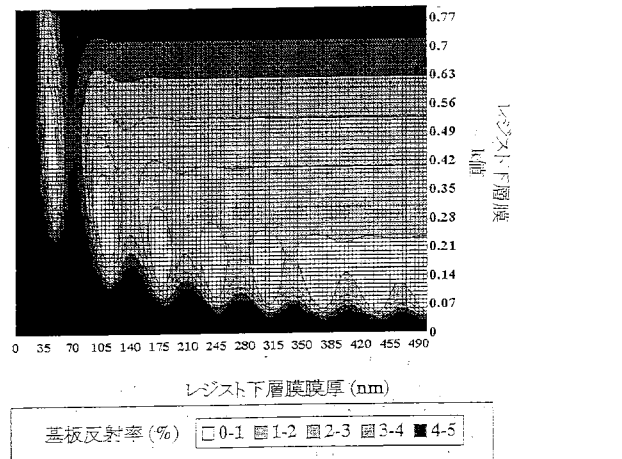
【図 3】



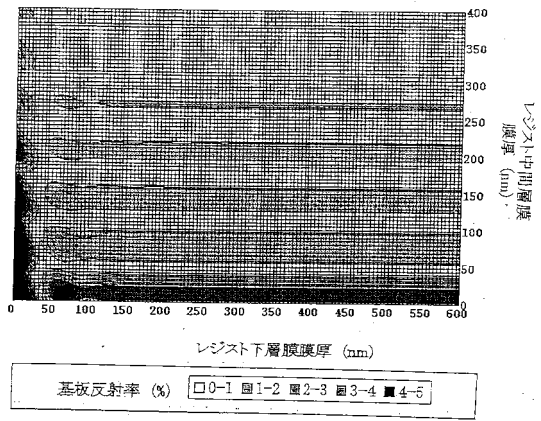
【図 4】



【図 2】



【図5】



【図6】

