

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5653880号
(P5653880)

(45) 発行日 平成27年1月14日 (2015. 1. 14)

(24) 登録日 平成26年11月28日 (2014. 11. 28)

(51) Int. Cl.	F 1				
G03F	7/11	(2006.01)	G03F	7/11	503
G03F	7/26	(2006.01)	G03F	7/11	502
C08G	8/20	(2006.01)	G03F	7/26	511
H01L	21/027	(2006.01)	C08G	8/20	B
			H01L	21/30	573

請求項の数 8 (全 42 頁)

(21) 出願番号 特願2011-224290 (P2011-224290)
 (22) 出願日 平成23年10月11日 (2011. 10. 11)
 (65) 公開番号 特開2013-83833 (P2013-83833A)
 (43) 公開日 平成25年5月9日 (2013. 5. 9)
 審査請求日 平成25年11月25日 (2013. 11. 25)

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】レジスト下層膜形成材料及びパターン形成方法

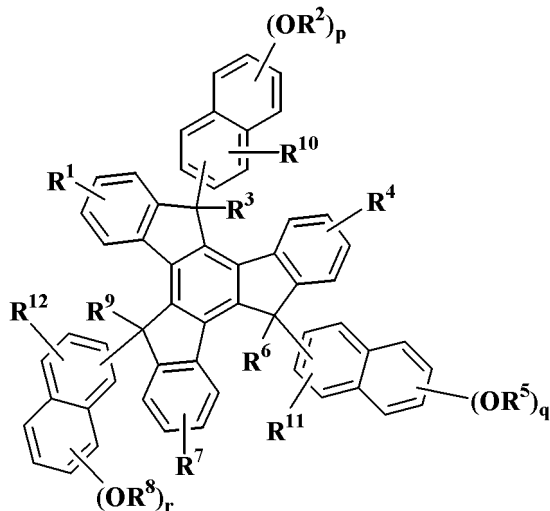
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板にレジスト下層膜形成材料によりレジスト下層膜を形成し、少なくとも該レジスト下層膜の上にフォトリソ組成物によりレジスト上層膜を形成し、該レジスト上層膜に露光及び現像を行ってパターンを形成した後、該レジスト上層膜に形成されたパターンを前記レジスト下層膜に転写して、更に該レジスト下層膜に転写されたパターンを前記基板に転写することにより前記基板にパターンを形成する方法において用いる前記レジスト下層膜形成材料であって、

下記一般式(1)で示される置換又は非置換のナフトール基を有するトルクセン化合物、又は、前記トルクセン化合物とアルデヒド類との縮合反応によってノボラック化した樹脂を含有するものであることを特徴とするレジスト下層膜形成材料。

【化 1】



(1)

10

(一般式(1)中、 R^1 、 R^4 、 R^7 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} は、同一又は異種の、水素原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数2~10のアルケニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、又はハロゲン原子であり、 R^2 、 R^5 、及び R^8 は、同一又は異種の、水素原子、炭素数1~6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アシル基、グリシジル基、又は酸不安定基である。 R^3 、 R^6 、及び R^9 は、同一又は異種の、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1~10の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、アルコキシ基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、又は炭素数6~20のアリール基であり、 p 、 q 、 r は1~6の整数である。)

20

【請求項 2】

更に、有機溶剤を含有するものであることを特徴とする請求項1に記載のレジスト下層膜形成材料。

【請求項 3】

更に、架橋剤及び酸発生剤を含有するものであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のレジスト下層膜形成材料。

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、前記基板上に請求項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形成材料を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜の上に珪素原子を含有するレジスト中間膜材料を用いてレジスト中間膜を形成し、該レジスト中間膜の上にフォトリソ組成物であるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成して、該レジスト上層膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像して前記レジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記レジスト中間膜をエッチングしてパターンを形成し、該パターンが形成されたレジスト中間膜をマスクにして前記レジスト下層膜をエッチングしてパターンを形成し、さらに、該パターンが形成されたレジスト下層膜をマスクにして前記基板をエッチングして前記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】

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、前記基板上に請求項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形成材料を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜の上に珪素酸化膜、珪素窒化膜、及び珪素酸化窒化膜のいずれかからなる無機ハードマスク中間膜を形成し、該無機ハードマスク中間膜の上にフォトリソ組成物であるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成して、該レジスト上層膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像して前記レジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたレジスト上層膜をマ

50

スクにして前記無機ハードマスク中間膜をエッチングしてパターンを形成し、該パターンが形成された無機ハードマスク中間膜をマスクにして前記レジスト下層膜をエッチングしてパターンを形成し、さらに、該パターンが形成されたレジスト下層膜をマスクにして前記基板をエッチングして前記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。

【請求項6】

リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、前記基板上に請求項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形成材料を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜の上に珪素酸化膜、珪素窒化膜、及び珪素酸化窒化膜のいずれかからなる無機ハードマスク中間膜を形成し、該無機ハードマスク中間膜の上に有機反射防止膜(BARC)を形成し、該BARC上にフォトリソ組成物であるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成して4層レジスト膜とし、前記レジスト上層膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像して前記レジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして前記BARC膜及び前記無機ハードマスク中間膜をエッチングして前記無機ハードマスク中間膜にパターンを形成し、該パターンが形成された無機ハードマスク中間膜をマスクにして前記レジスト下層膜をエッチングしてパターンを形成し、さらに、該パターンが形成されたレジスト下層膜をマスクにして前記基板をエッチングして前記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。

【請求項7】

前記無機ハードマスク中間膜の形成において、CVD法又はALD法により、前記珪素酸化膜、珪素窒化膜、及び珪素酸化窒化膜のいずれかからなる前記無機ハードマスク中間膜を形成することを特徴とする請求項5又は請求項6に記載のパターン形成方法。

【請求項8】

前記レジスト上層膜の形成において、珪素原子を含有するポリマーを含まない前記フォトリソ組成物である前記レジスト上層膜材料を用いて前記レジスト上層膜を形成し、前記レジスト下層膜のエッチングにおいて、前記パターンが形成されたレジスト中間膜又は前記パターンが形成された無機ハードマスク中間膜をマスクにして前記レジスト下層膜を酸素ガス又は水素ガスを主体とするエッチングガスによりエッチングすることを特徴とする請求項4乃至請求項7のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レジスト下層膜形成材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【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用いられ、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、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)、特にArFエキシマレーザー(193nm)、更にはNAが1.35のArFエキシマレーザーを用いた液浸リソグラフィーを用いたリソグラフィーが用いられ、これで得られたパターンピッチを倍化するダブルパターンニングでの量産が開始されている。

【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2層プロセスが優れていることが知られており、更に、2層レジスト膜を一般的なアルカリ現像液で現像す

10

20

30

40

50

るためには、ヒドロキシ基やカルボキシル基等の親水基を有する高分子シリコン化合物が必要である。

【0005】

シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料としては、安定なアルカリ可溶性シリコンポリマーであるポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサン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 KrF エキシマレーザー用シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料が提案された。また、ArF エキシマレーザー用としては、シクロヘキシルカルボン酸を酸不安定基で置換したタイプのシルセスキオキサンをベースにしたポジ型レジスト材料が提案されている。更に、 F_2 レーザー用としては、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶解性基として持つシルセスキオキサンをベースにしたポジ型レジスト材料が提案されている。上記ポリマーは、トリアルコキシシラン、又はトリハロゲン化シランの縮重合によるラダー骨格を含むポリシルセスキオキサンを主鎖に含むものである。

10

【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。

【0007】

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

20

【0008】

ここで、最大500nmの膜厚までの反射率を計算した結果を図3, 4に示す。露光波長は193nm、レジスト上層膜の屈折率 n 値を1.74、屈折率 k 値を0.02と仮定し、図3ではレジスト下層膜の k 値を0.3に固定し、縦軸に n 値を1.0~2.0、横軸に膜厚0~500nmの範囲で変動させたときの基板反射率を示す。膜厚が300nm以上の2層プロセス用レジスト下層膜を想定した場合、レジスト上層膜と同程度あるいはそれよりも少し屈折率が高い n 値が1.6~1.9の範囲で反射率を1%以下にできる最適値が存在する。

30

【0009】

また、図4では、レジスト下層膜の n 値を1.5に固定し、 k 値を0~0.8の範囲で変動させたときの反射率を示す。膜厚が300nm以上の2層プロセス用レジスト下層膜を想定した場合、 k 値が0.24~0.15の範囲で反射率を1%以下にすることが可能である。一方、40nm程度の薄膜で用いられる単層レジスト用の反射防止膜の最適 k 値は0.4~0.5であり、300nm以上で用いられる2層プロセス用のレジスト下層膜の最適 k 値とは異なる。2層プロセス用のレジスト下層膜では、より低い k 値、即ちより高透明なレジスト下層膜が必要であることが示されている。

40

【0010】

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

【0011】

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膜、更にその下に有機膜のレジスト下層膜を積層する3層プロセスが提案されてい

50

る。一般的には珪素含有レジストより単層レジストの方が解像性に優れ、3層プロセスでは高解像な単層レジストを露光イメージング層として用いることができる。レジスト中間膜としては、スピノングラス(SOG)膜が用いられ、多くのSOG膜が提案されている。

【0012】

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

10

【0013】

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

【0014】

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

20

【0015】

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

【0016】

ここで、図5にレジスト中間膜のk値を変化させたときの基板反射率を示す。

【0017】

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

【0018】

通常反射防止膜として、膜厚100nm以下で反射を1%以下に抑えるためにはk値が0.2以上であることが必要であるが(図4参照)、レジスト下層膜である程度の反射を抑えることができる3層プロセスのレジスト中間膜としては0.2より低い値のk値が最適値となる。

30

【0019】

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、レジスト中間膜とレジスト下層膜の膜厚を変化させたときの反射率変化を図6と図7に示す。

【0020】

図6のk値が0.2のレジスト下層膜は、2層プロセスに最適化されたレジスト下層膜を想定しており、図7のk値が0.6のレジスト下層膜は、波長193nmにおけるノボラックやポリヒドロキシスチレンのk値に近い値である。

40

【0021】

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

【0022】

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

50

【 0 0 2 3 】

図6と図7は、露光装置のレンズのNAが0.85のドライ露光の場合の反射であるが、3層プロセス用のレジスト中間膜のn、k値と膜厚を最適化することによって、レジスト下層膜のk値によらずに1%以下の反射率にすることができることが示されている。ところが、液浸リソグラフィーによって投影レンズのNAが1.0を超え、レジストだけでなくレジストの下の反射防止膜に入射する光の角度が浅くなってきている。反射防止膜は、膜自体の吸収だけでなく、光の干渉効果による打ち消しの作用を用いて反射を抑えている。斜めの光は光の干渉効果が小さくなるため、反射が増大する。3層プロセスの膜の中で光の干渉作用を用いて反射防止を行っているのはレジスト中間膜である。レジスト下層膜は干渉作用を用いるには十分に厚いために干渉効果による打ち消し合いによる反射防止効果はない。レジスト下層膜表面からの反射を抑える必要があり、そのためにはレジスト下層膜のk値を0.6より小さく、n値を上層のレジスト中間膜に近い値にしなければならない。k値が小さすぎて透明性が高すぎると、基板からの反射も生じてくるため、液浸露光のNA1.3の場合、k値は0.25~0.48程度が最適となる。n値は中間膜、下層共にレジストのn値1.7に近い値が目標値となる。

10

【 0 0 2 4 】

ベンゼン環は吸収が非常に強く、クレゾールノボラックやポリヒドロキシスチレンのk値は0.6を超える。ベンゼン環よりも波長193nmにおける透明性が高く、エッチング耐性が高いものの一つにナフタレン環がある。例えば、特許文献1にナフタレン環、アントラセン環を有するレジスト下層膜が提案されている。我々の測定値では、ナフトール共縮合ノボラック樹脂、ポリビニルナフタレン樹脂のk値は0.3~0.4の間である。また、ナフトール共縮合ノボラック樹脂、ポリビニルナフタレン樹脂の波長193nmにおけるn値は低く、ナフトール共縮合ノボラック樹脂で1.4、ポリビニルナフタレン樹脂に至っては1.2である。例えば、特許文献2、特許文献3で示されるアセナフチレン重合体においては、193nmにおけるn値は1.5、k値は0.4で目標値に近い。n値が高く、k値が低く透明でかつエッチング耐性が高い下層膜が求められている。

20

【 0 0 2 5 】

ここで、特許文献4にビスナフトール基を有するレジスト下層膜形成材料が提案されており、n値、k値共に目標値に近く、エッチング耐性に優れる特徴を有している。

【 0 0 2 6 】

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

30

【 0 0 2 7 】

しかし、メタンガス、エタンガス、アセチレンガスなどを原料に用いたCVDによって形成されたアモルファスカーボン下層膜は、段差をフラットに埋め込むことが困難である。一方、レジスト下層膜をスピンコーティングによって形成した場合、基板の凹凸を埋め込むことができる長所がある。また、更に、塗布型の材料に於いて埋め込み特性を向上させるために分子量が低く、分子量分布が広いノボラックを用いる方法、ベースポリマーに低融点の低分子化合物をブレンドする方法が提案されている。

40

【 0 0 2 8 】

ノボラック樹脂が加熱だけで分子間架橋し硬化することは従来からよく知られている。ここでは、加熱によってクレゾールノボラックのヒドロキシ基にフェノキシラジカルが発生し、共鳴によってノボラック樹脂の連結基のメチレンにラジカルが移動し、メチレン同士が架橋するラジカルカップリングによる架橋メカニズムが報告されている。特許文献5にポリアリーレンやナフトールノボラック、ヒドロキシアントラセンノボラックなどの多環芳香族化合物を熱によって脱水素あるいは脱水縮合反応によって炭素密度を高めた下層膜を用いるパターン形成方法が報告されている。

【 0 0 2 9 】

50

ガラス状のカーボン膜は800以上の加熱によって形成される(非特許文献1)。しかしながら、デバイスダメージやウェハの変形への影響を考えると、リソグラフィーのウェハプロセスでの加熱できる温度の上限は600以下、好ましくは500以下である。

【0030】

加工線幅の縮小に伴い、レジスト下層膜をマスクに被加工基板をエッチングするときレジスト下層膜がよれたり曲がったりする現象が起きる事が報告されている(非特許文献2)。フルオロカーボン系のガスによる基板エッチング中に、レジスト下層膜の水素原子がフッ素原子で置換される現象が示されている。レジスト下層膜表面がテフロン(登録商標)化されることによって下層膜の体積増加により膨潤したり、ガラス転移点が低下することによって、より微細なパターンによれが生じるものと考えられる。前述の文献では、水素含有率の低いレジスト下層膜を適用することによってよれが防止できることが示されている。CVDで作成したアモルファスカーボン膜は、膜中の水素原子を極めて少なくすることができ、よれ防止には非常に有効である。しかしながら、前述のようにCVDは段差の埋め込み特性が悪く、またCVD装置の価格と装置フットプリント面積の占有により導入が困難な場合がある。コーティング、特にスピコート法で製膜可能な下層膜形成材料でよれの問題を解決することができれば、プロセスと装置の簡略化のメリットは大きい。

10

【0031】

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

20

【0032】

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

30

【0033】

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

40

【0034】

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

【0035】

トルクセン構造を有するポジ型レジストが提案されている(特許文献6)。ヒドロキシ基を酸不安定基で置換されたトルクセンをベースにしたレジストは、優れたエッチング耐性を有するEB、EUVレジストとして紹介されている。又、エッチング耐性に優れる複数のビスフェノールを有する下層膜形成材料の中で、トルクセンビスフェノール化合物が

50

示されており（特許文献7）、トルクセン化合物が注目されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0036】

【特許文献1】特開2002-14474号公報

【特許文献2】特開2001-40293号公報

【特許文献3】特開2002-214777号公報

【特許文献4】特開2007-199653号公報

【特許文献5】特許3504247号

【特許文献6】特開2008-76850号公報

10

【特許文献7】特開2006-285075号公報

【非特許文献】

【0037】

【非特許文献1】Glass Carbon Bull. Chem. Soc. JPN. 41(12) 3023-3024 (1968)

【非特許文献2】Proc. of Symp. Dry. Process, (2005) p 11

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0038】

20

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、レジスト下層膜形成材料であって、反射率を低減でき、エッチング耐性が高く、高い耐熱性、耐溶媒性を有し、特に基板のエッチング中によれの発生がないレジスト下層膜を形成するためのレジスト下層膜形成材料及びこれを用いたパターン形成方法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】

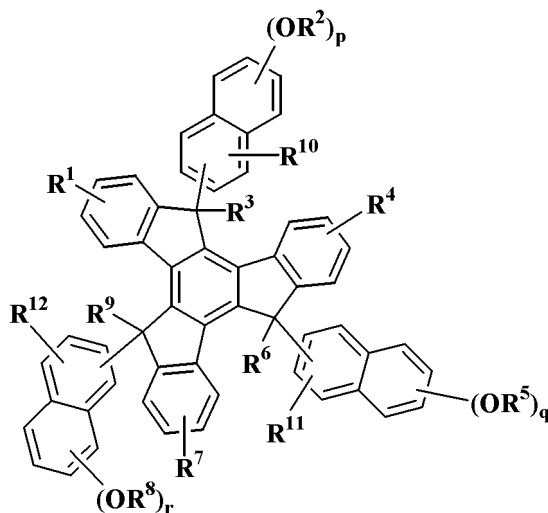
【0039】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、基板にレジスト下層膜形成材料によりレジスト下層膜を形成し、少なくとも該レジスト下層膜の上にフォトリソ組成物によりレジスト上層膜を形成し、該レジスト上層膜に露光及び現像を行ってパターンを形成した後、該レジスト上層膜に形成されたパターンをレジスト下層膜に転写して、更に該レジスト下層膜に転写されたパターンを基板に転写することにより基板にパターンを形成する方法において用いるレジスト下層膜形成材料であって、

30

下記一般式(1)で示される置換又は非置換のナフトール基を有するトルクセン化合物、又は、前記トルクセン化合物とアルデヒド類との縮合反応によってノボラック化した樹脂を含有するものであることを特徴とするレジスト下層膜形成材料を提供する。

【化1】



(1)

40

50

(一般式(1)中、 R^1 、 R^4 、 R^7 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} は、同一又は異種の、水素原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数2~10のアルケニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、又はハロゲン原子であり、 R^2 、 R^5 、及び R^8 は、同一又は異種の、水素原子、炭素数1~6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アシル基、グリシジル基、又は酸不安定基である。 R^3 、 R^6 、及び R^9 は、同一又は異種の、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1~10の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、アルコキシ基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、又は炭素数6~20のアリール基であり、 p 、 q 、 r は1~6の整数である。)

【0040】

これにより、反射率を低減でき、エッチング耐性が高く、高い耐熱性、耐溶媒性を有し、特に基板のエッチング中によれの発生がないレジスト下層膜を形成するためのレジスト下層膜形成材料となる。

【0041】

更に、有機溶剤を含有するものであることが好ましい。また、架橋剤及び酸発生剤を含有するものであることが好ましい。

【0042】

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

【0043】

また、本発明では、リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、基板上に前記本発明のレジスト下層膜形成材料を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜の上に珪素原子を含有するレジスト中間膜材料を用いてレジスト中間膜を形成し、該レジスト中間膜の上にフォトレジスト組成物であるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成して、該レジスト上層膜のパターン回路領域を露光した後、現像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、該レジストパターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにしてレジスト中間膜をエッチングしてパターンを形成し、該パターンが形成されたレジスト中間膜をマスクにしてレジスト下層膜をエッチングしてパターンを形成し、さらに、該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。

【0044】

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

【0045】

さらに、本発明では、リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、基板上に前記本発明のレジスト下層膜形成材料を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜の上に珪素酸化膜、珪素窒化膜、及び珪素酸化窒化膜のいずれかからなる無機ハードマスク中間膜を形成し、該無機ハードマスク中間膜の上にフォトレジスト組成物であるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成して、該レジスト上層膜のパターン回路領域を露光した後、現像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、該レジストパターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして無機ハードマスク中間膜をエッチングしてパターンを形成し、該パターンが形成された無機ハードマスク中間膜をマスクにしてレジスト下層膜をエッチングしてパターンを形成し、さらに、該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。

【0046】

このようにレジスト下層膜の上にレジスト中間膜として無機ハードマスクを形成する際、本発明のレジスト下層膜形成材料を用いると、無機ハードマスク中間膜形成時の高温処

10

20

30

40

50

理にも耐えうる高い耐熱性を有するレジスト下層膜を用いたパターン形成方法とできる。

【0047】

また、本発明では、リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、少なくとも、基板の上に前記本発明のレジスト下層膜形成材料を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜の上に珪素酸化膜、珪素窒化膜、及び珪素酸化窒化膜のいずれかからなる無機ハードマスク中間膜を形成し、該無機ハードマスク中間膜の上に有機反射防止膜(BARC)を形成し、該BARC上にフォトリソ組成物であるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成して4層レジスト膜とし、レジスト上層膜のパターン回路領域を露光した後、現像液で現像してレジスト上層膜にレジストパターンを形成し、該レジストパターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにしてBARC膜及び無機ハードマスク中間膜をエッチングして無機ハードマスク中間膜にパターンを形成し、該パターンが形成された無機ハードマスク中間膜をマスクにしてレジスト下層膜をエッチングしてパターンを形成し、さらに、該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

【0048】

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

【0049】

また、前記無機ハードマスク中間膜の形成において、CVD法又はALD法により、珪素酸化膜、珪素窒化膜、及び珪素酸化窒化膜のいずれかからなる無機ハードマスク中間膜を形成することが好ましい。

20

【0050】

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

【0051】

さらに、前記レジスト上層膜の形成において、珪素原子を含有するポリマーを含まない前記フォトリソ組成物である前記レジスト上層膜材料を用いて前記レジスト上層膜を形成し、

前記レジスト下層膜のエッチングにおいて、前記パターンが形成されたレジスト中間膜又は前記パターンが形成された無機ハードマスク中間膜をマスクにして前記レジスト下層膜を酸素ガス又は水素ガスを主体とするエッチングガスによりエッチングすることが好ましい。

30

【0052】

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

【発明の効果】

【0053】

以上説明したように、本発明のレジスト下層膜形成材料であれば、反射率を低減でき、エッチング耐性が高く、高い耐熱性、耐溶媒性を有し、特に基板のエッチング中によれの発生がないレジスト下層膜を形成することができる。特に、本発明のレジスト下層膜形成材料を3層以上の多層レジストプロセスに用いることにより、反射防止膜としての最適なn、k値と埋め込み特性、優れたエッチング耐性を有し、高い耐熱性、耐溶媒性を有し、ベーク中のアウトガスの発生を抑制でき、特に60nmよりも細かい高アスペクトラインにおける基板のエッチング中によれが生じないレジスト下層膜を形成することが可能となる。

40

【0054】

更に、本発明のパターン形成方法であれば、基板に微細なパターンを高精度で形成することができる。特に、遠紫外線、KrFエキシマレーザー光(248nm)、ArFエキ

50

シマレーザー光 (193 nm)、F₂レーザー光 (157 nm)、Kr₂レーザー光 (146 nm)、Ar₂レーザー光 (126 nm)、軟X線 (EUV、13.5 nm)、電子線 (EB)、X線露光等に好適なパターン形成方法となる。また、本発明のレジスト下層膜形成材料は、CVD法等による無機ハードマスク中間膜形成時の高温処理にも耐えうる高い耐熱性を有するレジスト下層膜を形成できるため、スピコート法等で得られたレジスト下層膜とCVD法等で得られた無機ハードマスクを組み合わせたパターン形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】本発明のレジスト下層膜形成材料を用いて基板上にレジスト下層膜を形成し、その上にレジスト上層膜を形成した基板を示す図である。 10

【図2】本発明のパターン形成方法の3層プロセスの説明図である。

【図3】2層プロセスにおけるレジスト下層膜の屈折率k値を0.3に固定し、n値を1.0~2.0の範囲で、レジスト下層膜の膜厚を0~500nmの範囲で変化させた場合の基板反射率を示すグラフである。

【図4】2層プロセスにおけるレジスト下層膜の屈折率n値を1.5に固定し、k値を0~0.8の範囲で、レジスト下層膜の膜厚を0~500nmの範囲で変化させた場合の基板反射率を示すグラフである。

【図5】3層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500nmに固定し、レジスト中間膜のn値を1.5とし、k値を0~0.3、膜厚を0~400nmの範囲で変化させたときの基板反射率の関係を示すグラフである。 20

【図6】3層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、レジスト中間膜のn値を1.5、k値を0.1に固定し、レジスト下層膜とレジスト中間膜の膜厚を変化させたときの基板反射率の関係を示すグラフである。

【図7】3層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、レジスト中間膜のn値を1.5、k値を0.1に固定し、レジスト下層膜とレジスト中間膜の膜厚を変化させたときの基板反射率の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0056】

以下、本発明についてより詳細に説明する。前述のように、少なくとも3層を有する多層レジスト膜のレジスト下層膜の形成方法として、優れた反射防止膜機能とエッチング耐性、耐熱性、耐溶媒性、埋め込み特性を有し、特に基板のエッチング中によれが生じないレジスト下層膜の形成方法が望まれていた。 30

【0057】

エッチング中パターンよれの低減には、下層膜中の水素原子の低減と、300以上の高温バークが有効とされてきた。

【0058】

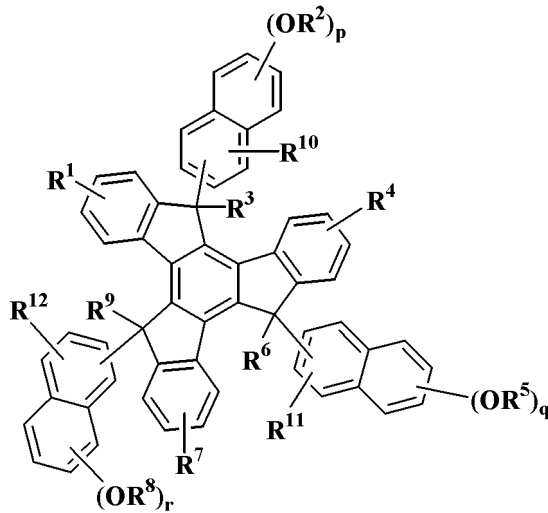
本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記一般式(1)に示されるナフトール基を有するトルクセン化合物は、架橋性が高く加熱によって硬い膜を形成でき、耐熱性が非常に高いことを見出し、300以上の高温でバークをすると熱分解を起こさずに溶媒等の蒸発が促進される性質を持ち、透明性が高く、エッチング耐性に優れ、特にエッチング後の微細パターンのよれ防止効果に優れ、レジスト下層膜として有望な材料であることを見出した。 40

【0059】

即ち、本発明のレジスト下層膜形成材料は、図1に示すように、基板1上の被加工層2にレジスト下層膜形成材料によりレジスト下層膜3を形成し、少なくとも該レジスト下層膜3の上にフォトリソ組成物によりレジスト上層膜5を形成し、該レジスト上層膜5に露光及び現像を行ってパターンを形成した後、該レジスト上層膜5に形成されたパターンを前記レジスト下層膜3に転写して、更に該レジスト下層膜3に転写されたパターンを被加工層2に転写することにより被加工層2にパターンを形成する方法において用いるレ 50

ジスト下層膜形成材料であって、下記一般式(1)で示される置換又は非置換のナフトール基を有するトルクセン化合物、又は、前記トルクセン化合物とアルデヒド類との縮合反応によってノボラック化した樹脂を含有するものであることを特徴とするレジスト下層膜形成材料である。

【化2】



10

(1)

(一般式(1)中、 R^1 、 R^4 、 R^7 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} は、同一又は異種の、水素原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数2~10のアルケニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、又はハロゲン原子であり、 R^2 、 R^5 、及び R^8 は、同一又は異種の、水素原子、炭素数1~6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アシル基、グリシジル基、又は酸不安定基である。 R^3 、 R^6 、及び R^9 は、同一又は異種の、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1~10の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、アルコキシ基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のアルキニル基、又は炭素数6~20のアリール基であり、 p 、 q 、 r は1~6の整数である。)

20

【0060】

特に、本発明のレジスト下層膜形成材料は、図1のようにレジスト中間膜4を形成する3層プロセスパターン形成方法に好適に用いることのできるレジスト下層膜形成材料として、特に波長300nm以下の高エネルギー線、具体的には248nm、193nm、157nmのエキシマレーザー、3~20nmの軟X線、電子ビーム、X線におけるエッチング耐性に優れ、透明性が高いものとなる。

30

【0061】

また、本発明のレジスト下層膜形成材料は、(A)上記一般式(1)で示される置換又は非置換のナフトール基を有するトルクセン化合物、又は、前記トルクセン化合物とアルデヒド類との縮合反応によってノボラック化した樹脂を必須成分とし、更に(B)有機溶剤を含むことができるものであるが、スピコート特性、段差基板の埋め込み特性、膜の剛性や耐溶媒性を上げるために(C)ベースポリマー、(D)架橋剤、及び(E)酸発生剤を加えても良い。

40

【0062】

一般式(1)中、 R^1 、 R^4 、 R^7 、 R^{10} 、 R^{11} 、及び R^{12} は、それぞれ、同一又は異種の、水素原子、炭素数1~10の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数2~10のアルケニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、又はハロゲン原子である。アルコキシ基としては直鎖状、分岐状、若しくは環状の炭素数2~10のアルコキシ基が好ましく、アシロキシ基としては直鎖状、分岐状、若しくは環状の炭素数2~10のアシロキシ基が好ましい。

【0063】

50

また、 R^2 、 R^5 、及び R^8 は、それぞれ、同一又は異種の、水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、アシル基、グリシジル基、又は酸不安定基である。アシル基としては直鎖状、分岐状、若しくは環状の炭素数2～10のアシル基が好ましく、酸不安定基としてはメトキシメチル、エトキシエチル、*t*-ブチル、*t*-ブトキシカルボニルなどが好ましい。

【0064】

一般式(1)中、 R^3 、 R^6 、及び R^9 は、同一又は異種の、水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、アルコキシ基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基、又は炭素数6～20のアリール基である。また、*p*、*q*、*r*は1～6の整数である。アルコキシ基としては炭素数1～10の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルコキシ基が好ましい。なお、 R^3 、 R^6 、及び R^9 で示されるアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、又はアリール基はそれぞれ水素原子が、ヒドロキシ基等で置換されたものであっても良い。

10

【0065】

上記一般式(1)に示される置換又は非置換のナフトール基を有するトルクセン化合物は、炭素の割合が高く優れたエッチング耐性と溶解性と架橋硬化特性を有する。トルクセンは平面構造であるために、密度高く積層させることができる。これによってエッチング耐性を高めることができる。ビスナフトールとトルクセンの結合部分は4級炭素のカルド構造を有するために、これによってもエッチング耐性が高くなる。更には、ナフトールが分子の外側を向いているので、架橋反応性が高く、架橋密度が高い剛直な膜を形成することができる。トルクセンは、インダノンを経由して酸の存在下加熱することによって3分子が縮合して合成される。トルクセンを酸化させることによってトルクセノンを経由して合成し、カルボニル基をナフトールと反応してナフトール置換のトルクセン化合物を合成することができる。また、インダノンの代わりに1,3-ジオキソインダンを用いて3分子を縮合すると、1段階でトルクセノンを経由して合成できる。

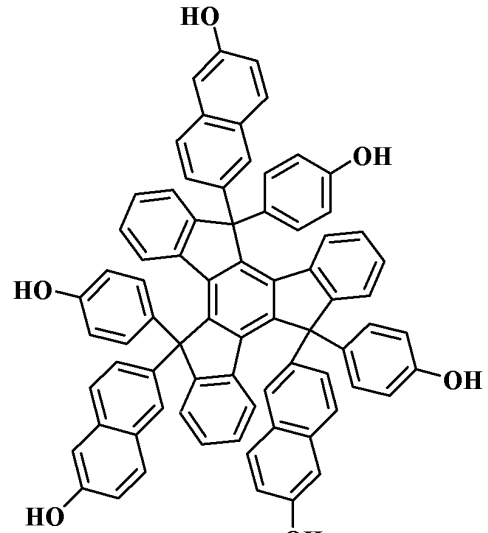
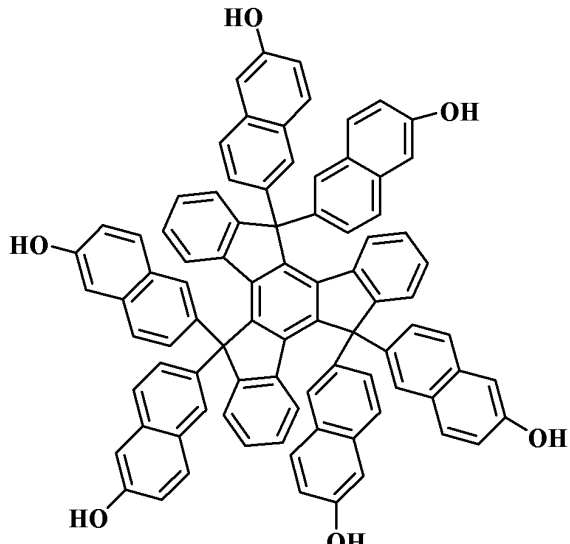
20

【0066】

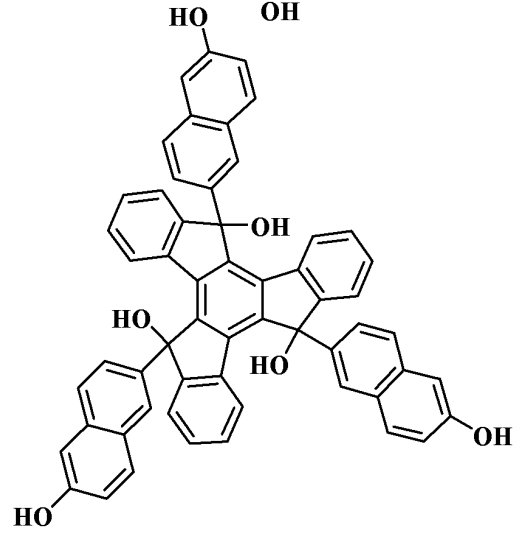
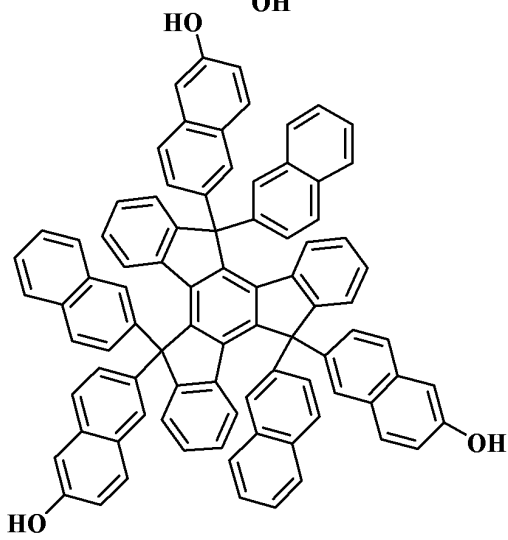
一般式(1)に示される置換又は非置換のナフトール基を有するトルクセン化合物は、具体的には下記に例示することができる。

【0067】

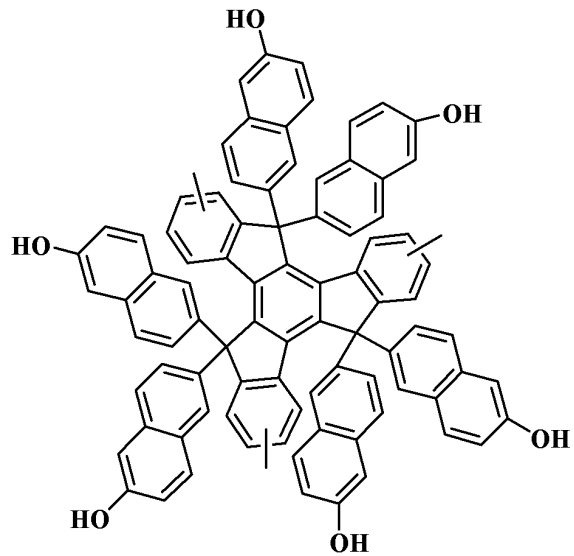
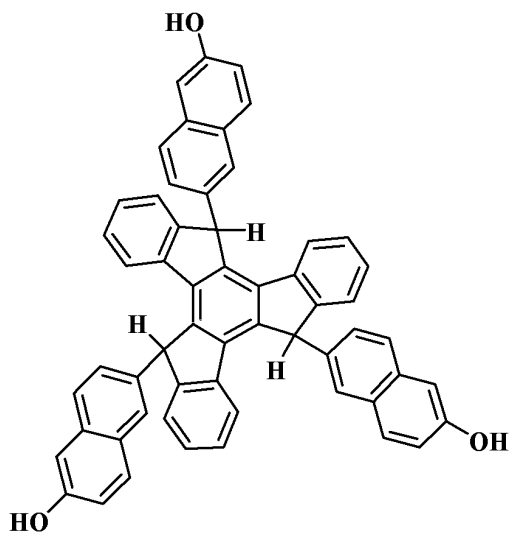
【化 3】



10



20

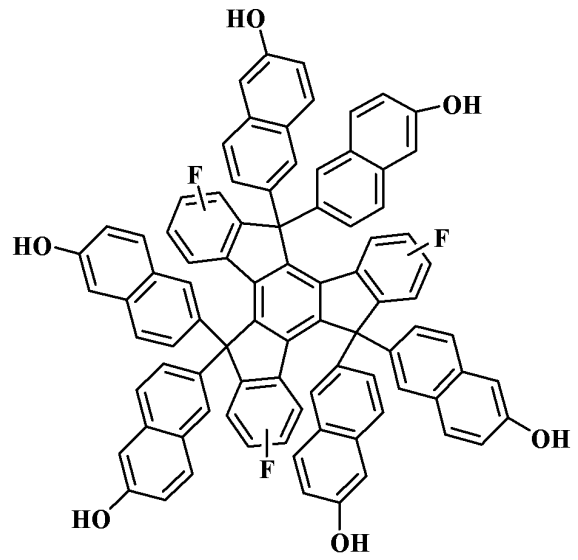
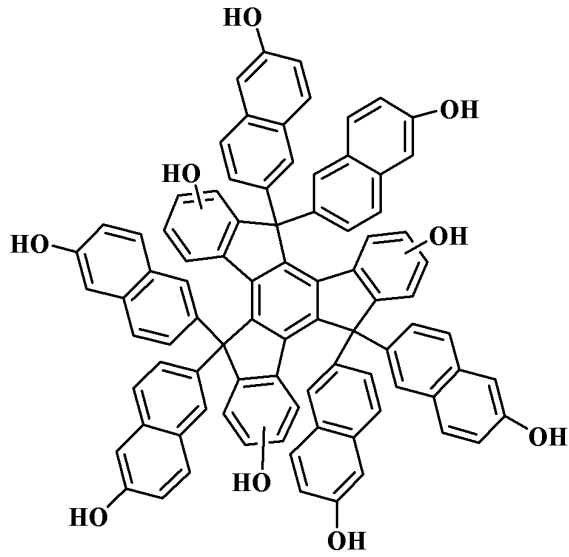


30

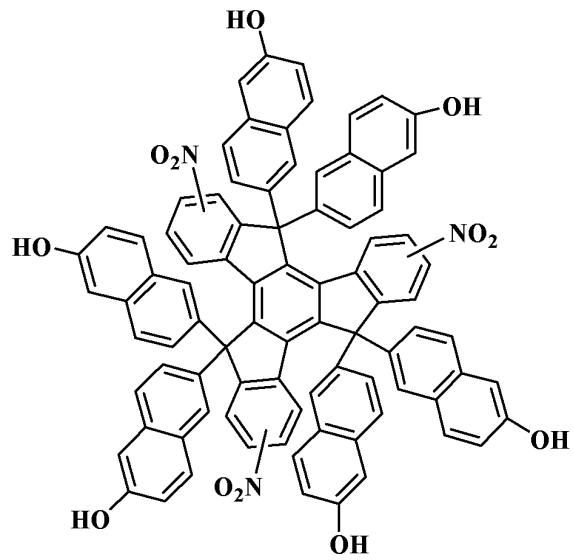
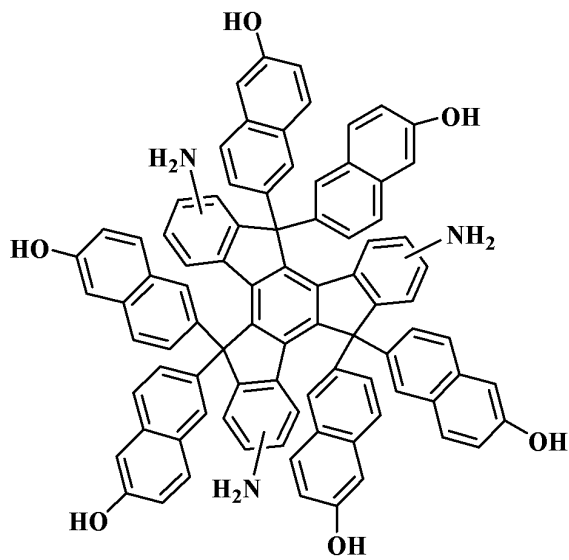
40

【 0 0 6 8 】

【化 4】

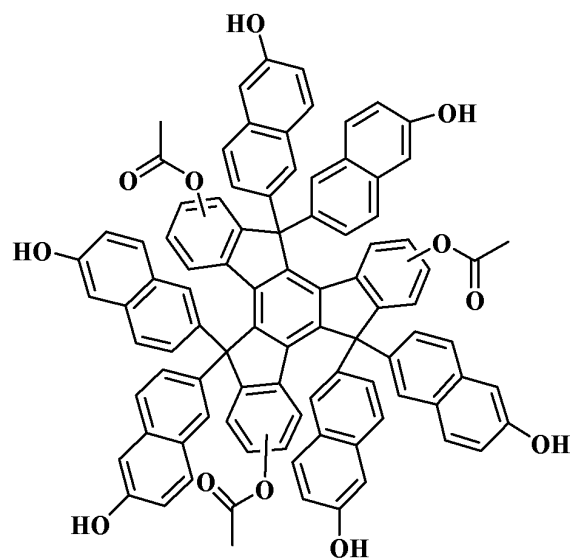
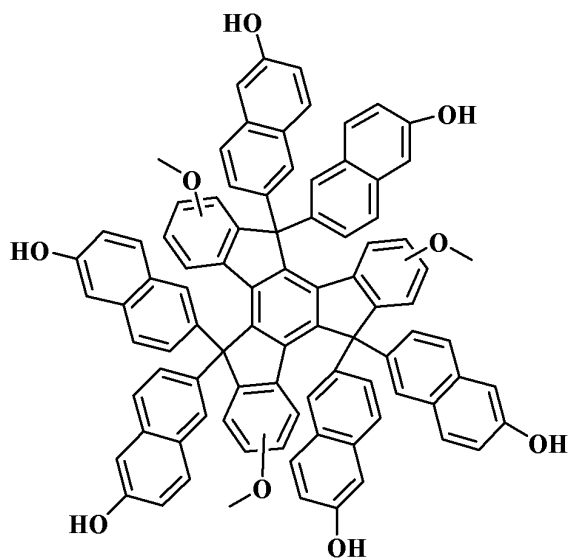


10



20

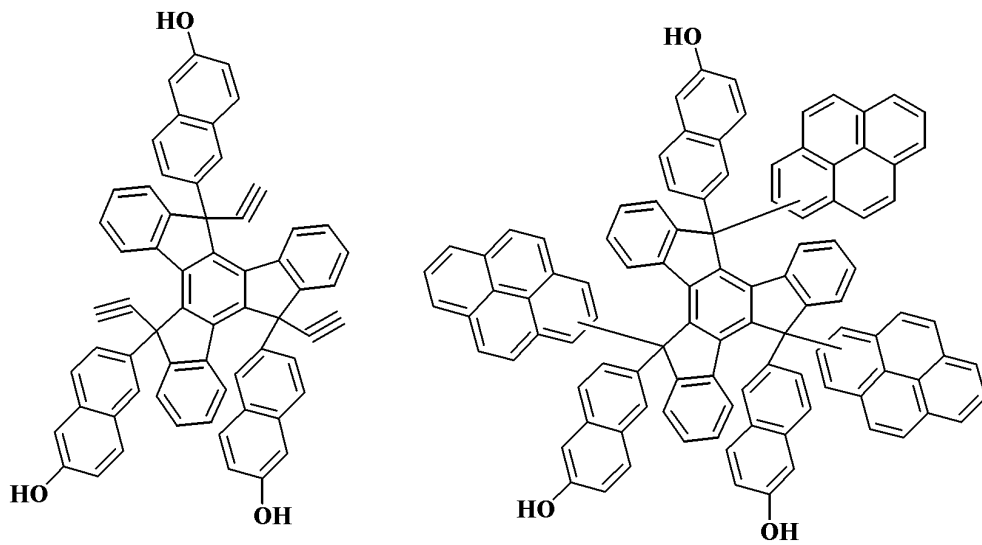
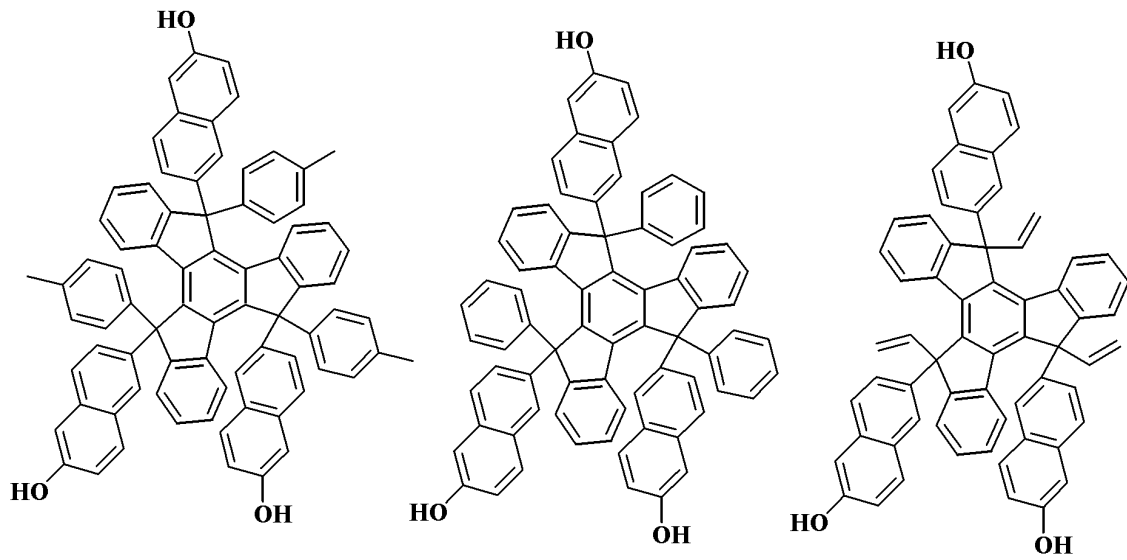
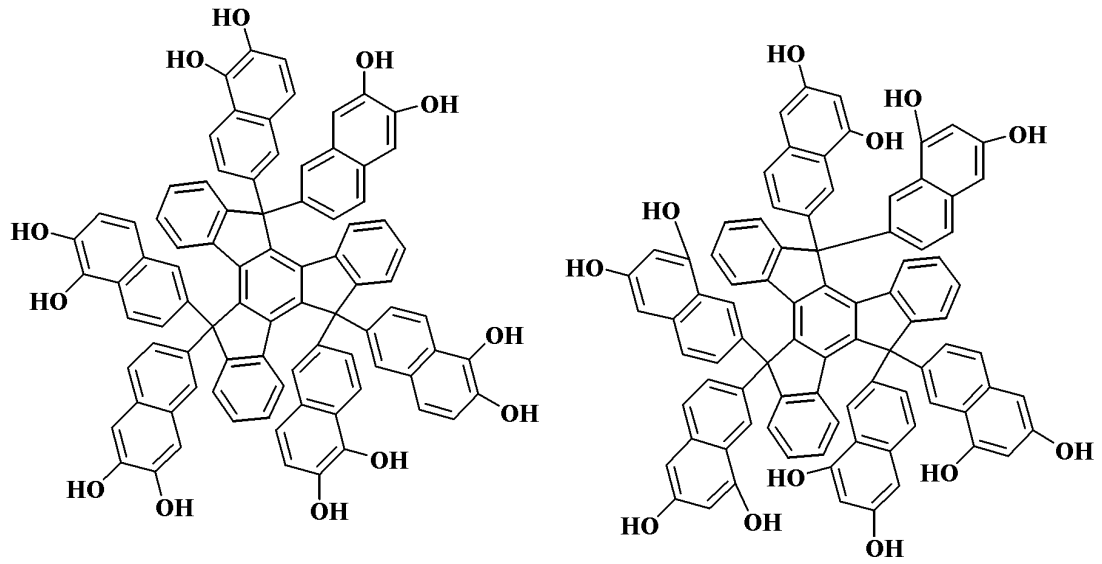
30



40

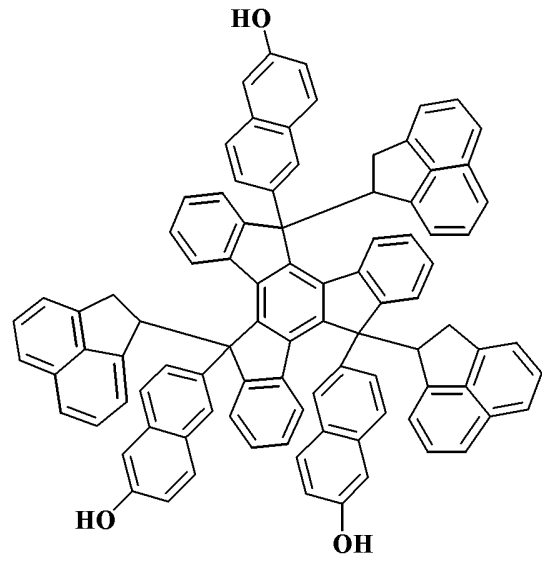
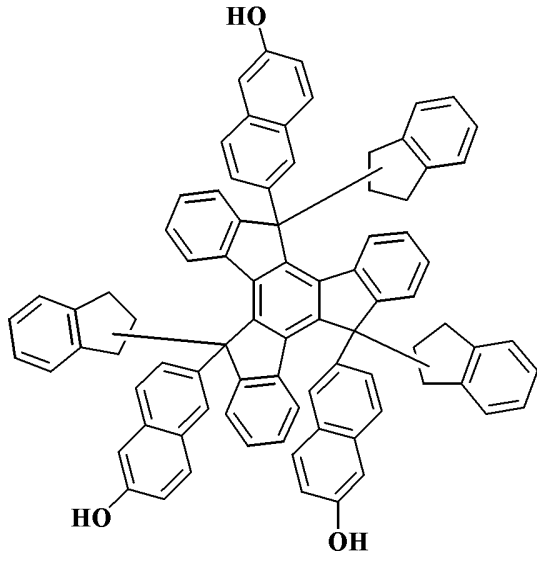
【 0 0 6 9 】

【化 5】

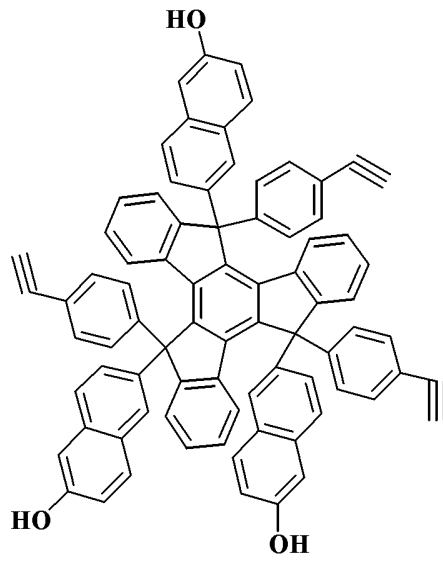
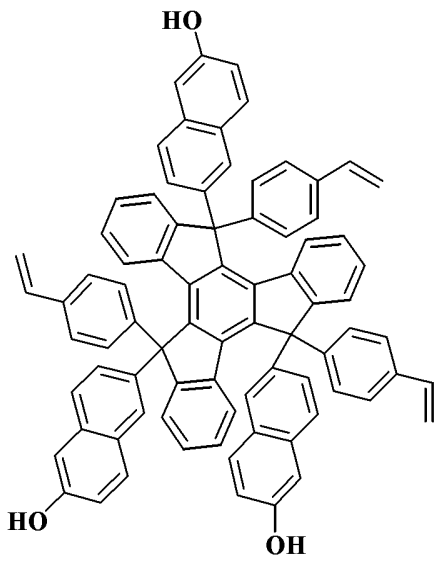


【 0 0 7 0 】

【化 6】

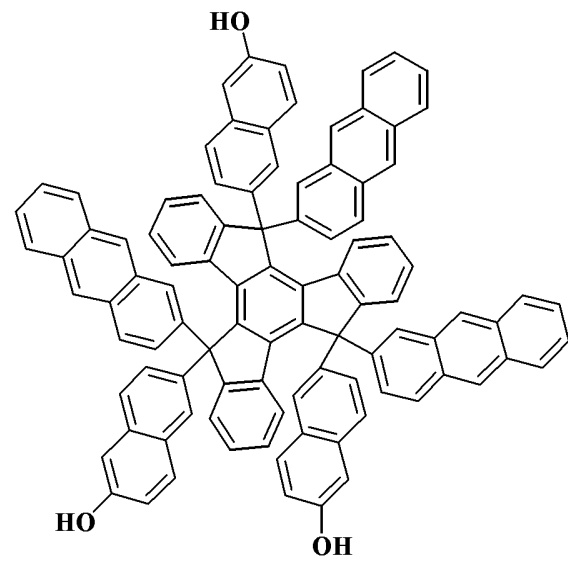
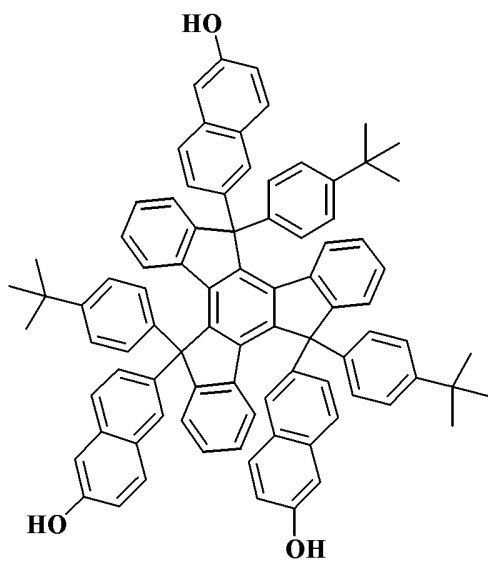


10



20

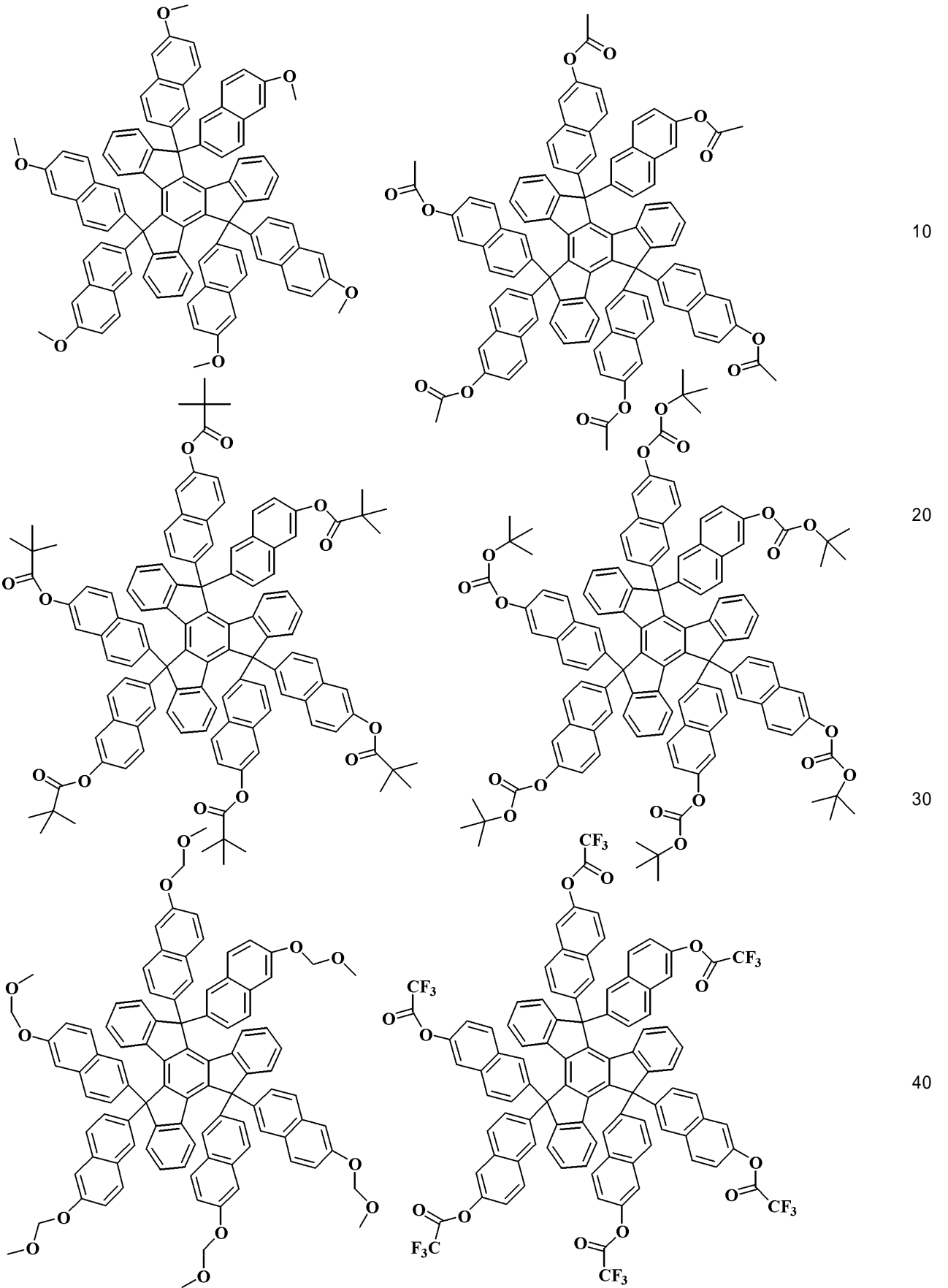
30



40

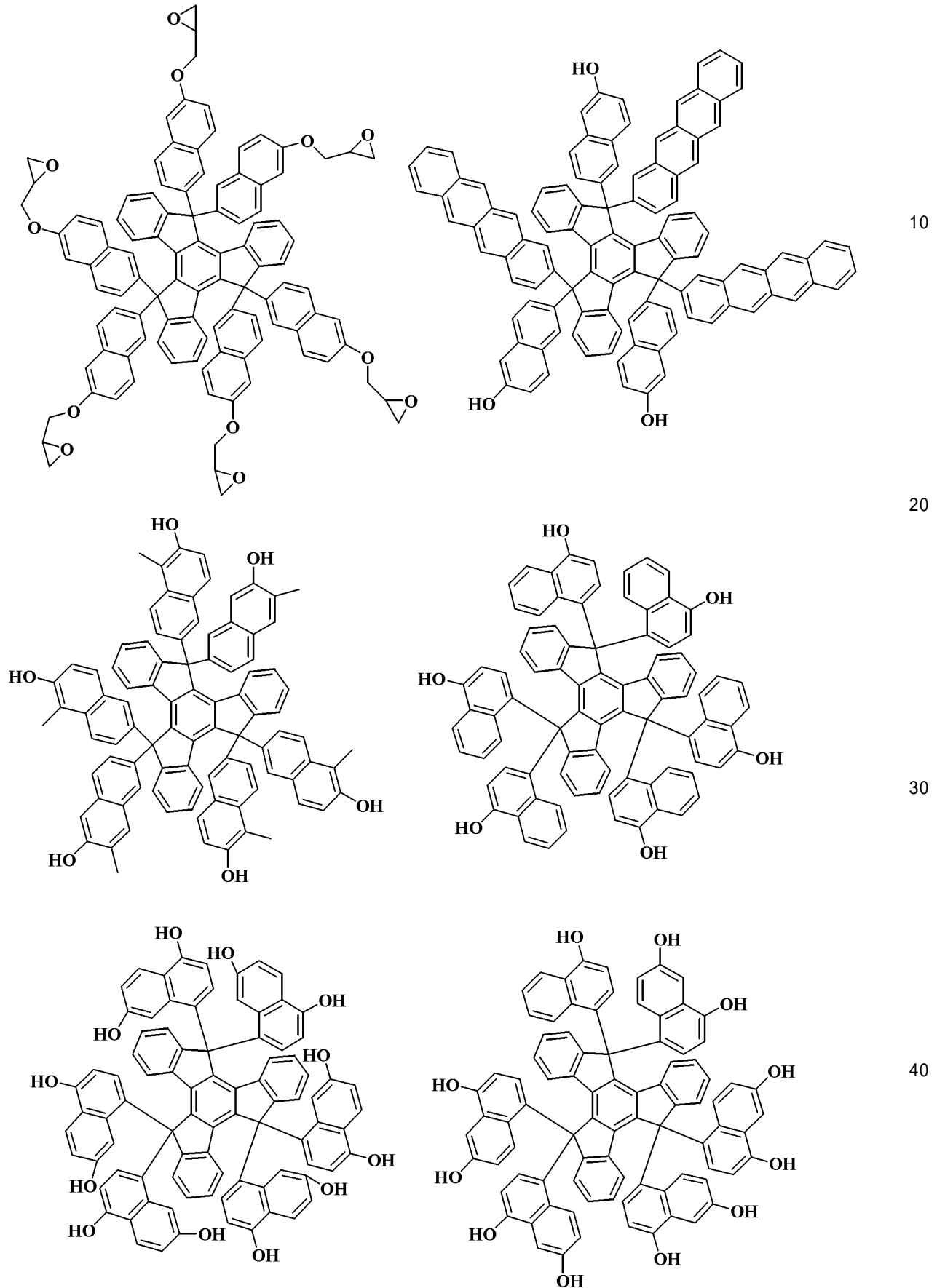
【 0 0 7 1 】

【化7】



【0072】

【化 8】



【 0 0 7 3 】

一般式(1)で示される置換又は非置換のナフトール基を有するトルクセン化合物は、

ヒドロキシ基が分子の外側に向いているため、隣の分子との架橋反応の反応性が高く、熱による硬化後硬い皮膜を形成でき、ベーク中に発生するアウトガス成分が少ない。また、硬い膜はエッチング中のよれが起きにくいメリットがある。さらに、このトルクセン化合物は溶剤への溶解性が高く、ポリマーではないので埋め込み特性に優れるというメリットがある。一方、ヒドロキシ基が内側に向いているカリックスアレーンやカリックスレゾルシンは架橋性や溶解性に乏しく、レジスト下層膜としての適用は難しい。

【0074】

一般式(1)で示される置換又は非置換のナフトール基を有するトルクセン化合物は、4級炭素を有し、また炭素の割合が90%前後の高い値となりうるために非常に高い耐熱性を有する。一般に、レジスト下層膜上にCVD法あるいはALD法等により珪素酸化膜、珪素窒化膜、及び珪素窒化酸化膜等のいずれかの無機ハードマスク中間膜を形成する場合、特に窒化膜系の膜に於いては300以上の高温が必要であり、レジスト下層膜としても高耐熱性が要求される。また、ナフトールを有するトルクセン化合物は、ベンゼン環の縮合炭化水素であるために吸収シフトによって波長193nmにおける吸収が比較的小さく、3層プロセスを用いたときに特に100nm以上の膜厚で良好な反射防止効果が期待される。また、ナフトールを有するトルクセン化合物は、通常のm-クレゾールノボラック樹脂よりも、基板加工に用いられるCF₄/CHF₃ガス及びCl₂/BCl₃系ガスエッチングに対するエッチング耐性が高く、芳香族の数が増えた分だけ水素原子が減ってエッチング耐性、とりわけエッチング中のパターンよれの発生を抑えることができる。更に300を越える温度でベークをすることによって、さらに高いエッチング耐性、耐溶媒性を有し、基板エッチング中のパターンよれの発生を抑えることができるものとなる。

【0075】

カルボニル基を有する化合物をナフトールと反応させてビスナフトール基を有する化合物を合成する方法が開明2007-99741号に示されている。ここではフルオレノンとナフトールを酸触媒の存在下で反応させてフルオレノビスナフトールを合成する方法が示されている。トルクセノンとナフトールとの反応も同様の方法を適用させることができる。

【0076】

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

【0077】

本発明のレジスト下層膜形成材料には、更に、上記一般式(1)で示されるようなナフトール基を有するトルクセン化合物とアルデヒド類との縮合反応によってノボラック化した樹脂も含有することができる。

【0078】

ここで用いられるアルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、*o*-フェニルプロピルアルデヒド、*m*-フェニルプロピルアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-クロロベンズアルデヒド、*m*-クロロベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒド、*o*-ニトロベンズアルデヒド、*m*-ニトロベンズアルデヒド、*p*-ニトロベンズアルデヒド、*o*-メチルベンズアルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*p*-エチルベンズアルデヒド、*p*-*n*-ブチルベンズアルデヒド、1-ナフトアルデヒド、2-ナフトアルデヒド、フルフラール等を挙げる

ことができる。また、これらのうち、特にホルムアルデヒドを好適に用いることができる。

【0079】

これらのアルデヒド類は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。上記アルデヒド類の使用量は、ナフトール基を有するトルクセン化合物1モルに対して0.2~5モルが好ましく、より好ましくは0.5~2モルである。

【0080】

ナフトール基を有するトルクセン化合物とアルデヒド類の縮合反応に触媒を用いることもできる。具体的には塩酸、硝酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸、メタンスルホン酸、カンファースルホン酸、トシル酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の酸性触媒を挙げることができる。

10

【0081】

これらの酸性触媒の使用量は、ビスナフトール化合物1モルに対して $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルである。インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、ピフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4-ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、5-ビニルノルボルナ-2-エン、 α -ピネン、 β -ピネン、リモネンなどの非共役2重結合を有する化合物との共重合反応の場合は、必ずしもアルデヒド類は必要ない。

【0082】

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

20

【0083】

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

【0084】

重縮合反応方法としては、ナフトール基を有するトルクセン化合物、アルデヒド類、触媒を一括で仕込む方法や、触媒存在下でナフトール基を有するトルクセン化合物にアルデヒド類を滴下していく方法がある。

【0085】

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。

30

【0086】

なお、上記一般式(1)に示されるナフトール基を有するトルクセン化合物を単独で重合してもよいが、他のフェノール類を共重合してもよい。

【0087】

このような共重合可能なフェノール類は、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、2-t-ブチルフェノール、3-t-ブチルフェノール、4-t-ブチルフェノール、2-フェニルフェノール、3-フェニルフェノール、4-フェニルフェノール、3,5-ジフェニルフェノール、2-ナフチルフェノール、3-ナフチルフェノール、4-ナフチルフェノール、4-トリチルフェノール、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、カテコール、4-t-ブチルカテコール、2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、2-プロピルフェノール、3-プロピルフェノール、4-プロピルフェノール、2-イソプロピルフェノール、3-イソプロピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、2-メトキシ-5-メチルフェノール、2-t-ブチル-5-メチルフェノール、ピロガロール、チモ

40

50

ール、イソチモール等を挙げることができる。

【0088】

その他、共重合可能なモノマーを共重合させることができ、具体的には1-ナフトール、2-ナフトール、2-メチル-1-ナフトール、4-メトキシ-1-ナフトール、7-メトキシ-2-ナフトール及び1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン等のジヒドロキシナフタレン、3-ヒドロキシ-ナフタレン-2-カルボン酸メチル、4-トリチルフェノール、インデン、ヒドロキシインデン、ベンゾフラン、ヒドロキシアントラセン、ジヒドロキシアントラセン、トリヒドロキシアントラセン、ヒドロキシピレン、アセナフチレン、ピフェニル、ビスフェノール、トリスフェノール、ジシクロペンタジエン、テトラヒドロインデン、4-ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、5-ビニルノルボルナ-2-エン、 -ピネン、 -ピネン、リモネン、フルオレンビスフェノール、フルオレンビスナフトールなどが挙げられ、これらのものを加えた3元以上の共重合体であっても構わない。

10

【0089】

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

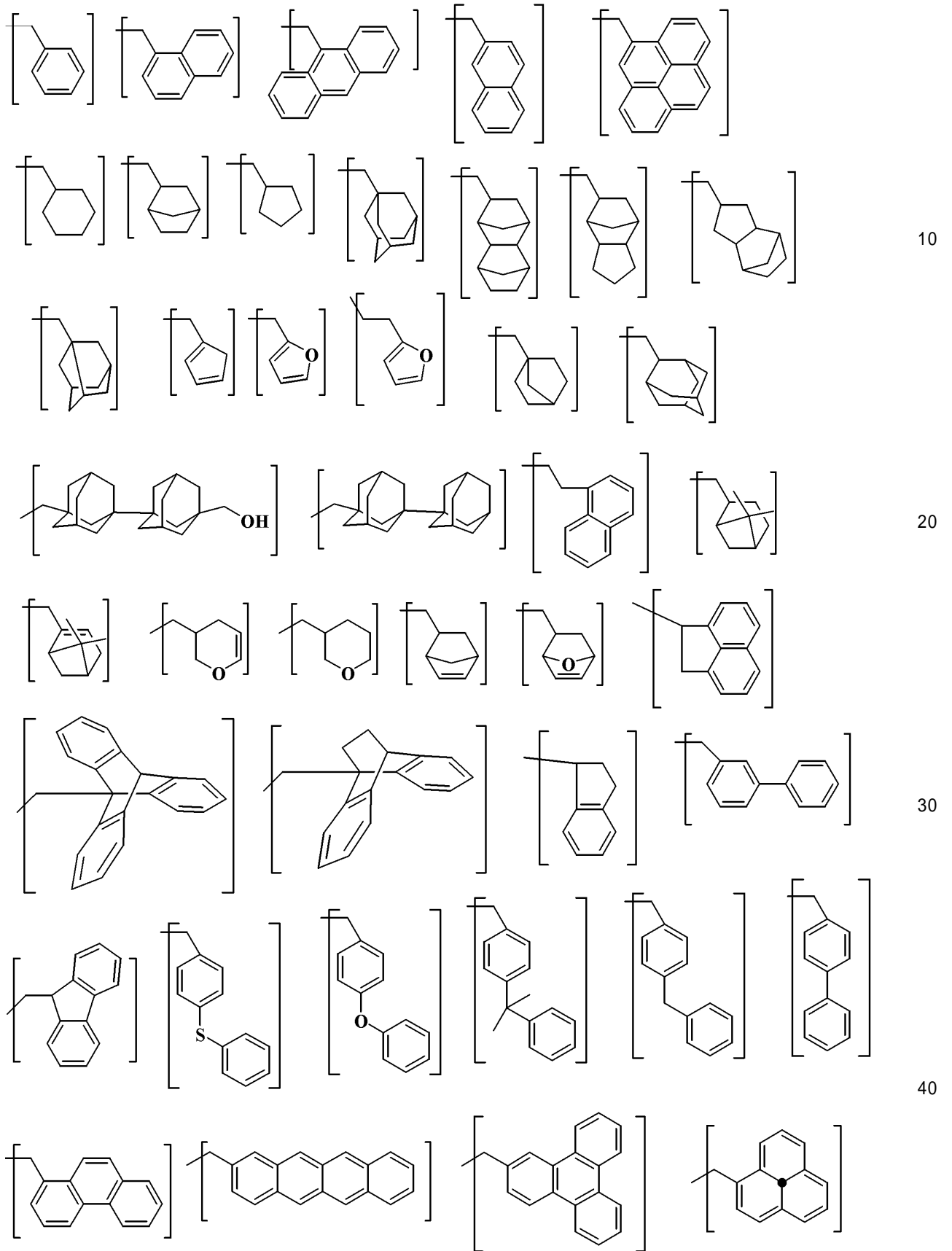
20

【0090】

次に、本発明のレジスト下層膜形成材料に更に、ナフトール基を有するトルクセン化合物又はこれをノボラック化した樹脂のヒドロキシ基のオルソ位に縮合芳香族、あるいは脂環族の置換基を導入したものを含有することができる。ここで導入可能な置換基は、具体的には下記に挙げることができる。

【0091】

【化9】



【0092】

これらの中で波長248nmの露光用には、多環芳香族基、例えばアントラセンメチル基、ピレンメチル基が最も好ましく用いられる。波長193nmの露光用での透明性向上のためには脂環構造を持つものや、ナフタレン構造を持つものが好ましく用いられる。一

方、波長157nm露光用においてベンゼン環は透明性が向上するウィンドウがあるため、吸収波長をずらして吸収を上げてやる必要がある。フラン環はベンゼン環よりも吸収が短波長化して露光用157nmの光の吸収が若干向上するが、効果は小さい。ナフタレン環やアントラセン環、ピレン環は吸収波長が長波長化することによって吸収が増大し、これらの芳香族環はエッチング耐性も向上する効果もあり、好ましく用いられる。

【0093】

上記置換基の導入方法としては、ナフタレン基を有するトルクセン化合物又は重合後のポリマーに、上記置換基の結合位置がヒドロキシ基になっているアルコールを酸触媒存在下ナフトールのヒドロキシ基のオルソ位又はパラ位に導入する方法が挙げられる。酸触媒は、塩酸、硝酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸、メタンスルホン酸、n-ブタンスルホン酸、カンファースルホン酸、トシル酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の酸性触媒を用いることができる。これらの酸性触媒の使用量は、フェノール類1モルに対して $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルである。置換基の導入量は、ナフトールのヒドロキシ基1モルに対して0~0.8モルの範囲である。

10

【0094】

本発明で用いられる一般式(1)で示されるナフトール基を有するトルクセン化合物の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。

【0095】

更に、本発明のレジスト下層膜形成材料に、他のポリマーや化合物をブレンドすることもできる。ブレンド用化合物又はブレンド用ポリマーとしては、前記一般式(1)の化合物と混合し、スピニングの成膜性や、段差基板での埋め込み特性を向上させる役割を持つものが好ましい。また、ブレンド用化合物又はブレンド用ポリマーとして炭素密度が高くエッチング耐性の高い材料が選ばれる。

20

【0096】

このような材料とは、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、2-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'ジアリル-4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,2'ジフルオロ-4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,2'ジフェニル-4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,2'ジメトキシ-4,4'-(9H-フルオレン-9-イリデン)ビスフェノール、2,3,2',3'-テトラヒドロ-(1,1')-スピロピインデン-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

30

40

50

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、 ビフェニル、 ビスフェノール、 トリスフェノール、 ジシクロペンタジエン、 テトラヒドロインデン、 4 - ビニルシクロヘキセン、 ノルボルナジエン、 5 - ビニルノルボルナ - 2 - エン、 - 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、

10

【 0 0 9 7 】

また、本発明のレジスト下層膜形成材料には、特開 2 0 0 4 - 2 0 5 6 5 8 号記載のノルトリシクレン共重合体、同 2 0 0 4 - 2 0 5 6 7 6 号記載の水素添加ナフトールノボラック樹脂、同 2 0 0 4 - 2 0 5 6 8 5 記載のナフトールジシクロペンタジエン共重合体、同 2 0 0 4 - 3 5 4 5 5 4、同 2 0 0 5 - 1 0 4 3 1 号記載のフェノールジシクロペンタジエン共重合体、同 2 0 0 5 - 1 2 8 5 0 9 に記載されるフルオレンビスフェノールノボラック、同 2 0 0 5 - 2 5 0 4 3 4 記載のアセナフチレン共重合、同 2 0 0 6 - 5 3 5 4 3 記載のインデン共重合体、同 2 0 0 6 - 2 2 7 3 9 1 記載のフェノール基を有するフラ

20

【 0 0 9 8 】

上記ブレンド用化合物又はブレンド用ポリマーの配合量は、一般式 (1) 示されるナフトール基を有するトルクセン化合物 1 0 0 質量部に対して 0 ~ 1 0 0 0 質量部、好ましくは 0 ~ 5 0 0 質量部である。

【 0 0 9 9 】

反射防止膜機能を有するレジスト下層膜に要求される性能の一つとして、レジスト下層膜の上に形成される珪素を含有するレジスト中間膜およびレジスト上層膜とのインターミキシングがないこと、レジスト上層膜及びレジスト中間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 . 2 1 9 5 , p 2 2 5 - 2 2 9 (1 9 9 4)) 。 これらを防止するために、一般的に反射防止膜機能を有するレジスト下層膜のスピンコート後に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、反射防止膜機能を有するレジスト下層膜形成材料の成分として架橋剤を添加する場合、レジスト下層膜形成材料に含まれる化合物又は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。また、このような架橋剤を特に添加していない場合でも、本発明のレジスト下層膜形成材料に含まれるナフトール基を有するトルクセン化合物の場合は、 3 0 0 を超える加熱によって後述の反応機構によって架橋させることができる。

40

【 0 1 0 0 】

本発明のレジスト下層膜形成材料に含まれるナフトール基を有するトルクセン化合物は、耐熱性が非常に高いため、これを 3 0 0 を超える高温でベークしても熱分解が殆ど起きない。本発明者らは、更にこの化合物又はそのノボラック樹脂は、 3 0 0 を超える高

50

温ベークによって、溶媒等の蒸発が促進され、膜の炭素密度、緻密性が高くなる性質を持ち、エッチング耐性が向上することを見出した。また、300 を超えるベークによって、高い耐溶媒性を有し、基板のエッチング中に発生するよれを防止できることを見出した。一般的に、耐熱性の低い材料を300 を超える高温でベークした場合は熱分解が起きるために必ずしも炭素密度が高くなるとは限らず、むしろ劣化する場合もある。

【0101】

本発明のレジスト下層膜形成材料に使用可能な架橋剤は、例えば、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、チオエポキシ化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物、アルケニルエーテル基などの二重結合を含む化合物を挙げることができる。このような架橋剤としては、特開2007-199653号公報中の(0055)~(0060)段落に記載されている材料を添加することができる。

10

【0102】

本発明のレジスト下層膜形成材料においては、熱による架橋反応を更に促進させるための酸発生剤を添加することができる。酸発生剤は熱分解によって酸を発生するものや、光照射によって酸を発生するものがあるが、いずれのものも添加することができる。具体的には、オニウム塩、ジアゾメタン誘導体、グリオキシム誘導体、ビススルホン誘導体、N-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、 α -ケトスルホン酸誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体等が挙げられる。このような酸発生剤としては、特開2007-199653号公報中の(0061)~(0085)段落に記載されている材料を添加することができる。

20

【0103】

更に、本発明のレジスト下層膜形成材料には、保存安定性を向上させるための塩基性化合物を配合することができる。塩基性化合物は、酸発生剤より微量に発生した酸が架橋反応を進行させるのを防ぐための、酸に対するクエンチャーの役割を果たす。このような塩基性化合物としては、具体的には特開2007-199653号公報中の(0086)~(0090)段落に記載されている材料を添加することができる。

【0104】

本発明のレジスト下層膜形成材料において使用可能な有機溶剤としては、一般式(1)のトルクセン化合物、前記のポリマー、酸発生剤、架橋剤、その他添加剤等が溶解するものであれば特に制限はない。具体的には、ケトン類、アルコール類、エーテル類、エステル類が挙げられ、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。このような有機溶剤としては、特開2007-199653号公報中の(0091)~(0092)段落に記載されている溶剤を添加することができる。

30

【0105】

本発明のレジスト下層膜形成材料においてスピンコーティングにおける塗布性を向上させるために界面活性剤を添加することもできる。このような界面活性剤は、特開2008-111103号公報中の(0165)~(0166)記載のものを用いることができる。

40

【0106】

本発明のパターン形成方法では、上記のレジスト下層膜形成材料を、フォトレジストと同様にスピンコート法などで被加工基板上にコーティングすることができる。スピンコート法などを用いることで、良好な埋め込み特性を得ることができる。スピンコート後、溶媒を蒸発し、レジスト上層膜やレジスト中間膜とのミキシング防止のため、架橋反応を促進させるためにベークを行う。

【0107】

スピンコート後のベーク温度は150~600、時間は10~600秒、好ましくは10~300秒の範囲内で行う。架橋密度を上げるためにはベーク温度は高い方が良く、好ましくは200以上、更に好ましくは300以上である。300以上の高温でベ

50

ークすることによって、脱水反応や脱水素反応で架橋反応が進行するだけでなく、酸化によって膜中の水素含有率が低下し、フルオロカーボンガスによるエッチング中のパターンのよれが起きにくくなる。ベーク温度は、より好ましくは350 以上500 以下である。デバイスダメージやウェハーの変形への影響を考えると、リソグラフィのウェハープロセスでの加熱できる温度の上限は600 以下、好ましくは500 以下である。

【0108】

前述のSPIE Vol. 469 p72 (1984)に記載されるように、ノボラック樹脂は、加熱によってフェノキシラジカルが生じ、ノボラック結合のメチレン基が活性化されてメチレン基同士が結合し架橋する。この反応はラジカル反応なので、脱離する分子が生じないために耐熱性が高い材料であれば架橋による膜収縮は起こらない。そのため、一般式(1)で示されるトルクセン化合物を含む上述のノボラック樹脂がレジスト下層膜形成材料に含まれる場合には膜収縮が一層抑えられる。

10

【0109】

また、2-ナフトール2分子の1位同士が結合する酸化カップリングが知られている。通常は V^{4+} (2)、 Fe^{3+} (3)、 Cu^{2+} (4)の遷移金属を用いることにより均一触媒系で反応が進行するが、300 以上の高温でも酸素の存在下でカップリング反応が進行する。本発明のナフトール基を有するトルクセン化合物も酸化カップリングによって3次元的に架橋が進行する。

【0110】

ベーク中にこの酸化カップリングを進行させるためには、空气中でベークを行うことが好ましいが、膜内に酸素が取り込まれて酸化反応が起こるためにエッチング速度が早くなってしまふおそれがある。これを防止するために N_2 、Ar、He等の不活性ガスを封入してベークを行い、レジスト下層膜の酸化を防止することができる。酸化を防止するためには酸素濃度をコントロールする必要があり、好ましくは1000 ppm以下、より好ましくは100 ppm以下である。

20

【0111】

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

30

【0112】

本発明のパターン形成方法は、例えば、上記一般式(1)で表されるナフトール基を有するトルクセン化合物を含有するレジスト下層膜形成材料を基板上にコーティングしてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜の上にレジスト中間膜を介してフォトリソ組成物のレジスト上層膜を形成し、このレジスト上層膜の所用領域に放射線等を照射し、現像液で現像してレジストパターンを形成し、得られたレジストパターンをマスクにしてレジスト中間膜をエッチングし、得られたレジスト中間膜パターンをマスクにしてレジスト下層膜及び基板を加工するものである。

【0113】

レジスト下層膜の上に無機ハードマスク中間膜を形成する場合は、CVD法やALD法等で、珪素酸化膜、珪素窒化膜、又は珪素酸化窒化膜(SiON膜)が形成される。窒化膜の形成方法としては、特開2002-334869号公報、WO2004/066377に記載されている。無機ハードマスク中間膜の膜厚は5~200 nm、好ましくは10~100 nmであり、中でも反射防止膜としての効果が高いSiON膜が最も好ましく用いられる。SiON膜を形成する時の基板温度は300~500 となるために、レジスト下層膜として300~500 の温度に耐える必要がある。本発明で用いる上記一般式(1)で表されるナフトール基を有するトルクセン化合物を含有するレジスト下層膜形成材料は、高い耐熱性を有しており300~500 の高温に耐えることができるため、CVD法あるいはALD法で形成された無機ハードマスク中間膜と、スピコート法で形成されたレジスト下層膜の組み合わせが可能である。

40

50

【0114】

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

【0115】

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

10

【0116】

特に193nm露光用としては、レジスト下層膜として芳香族基を多く含み基板エッチング耐性が高い材料を用いると、k値が高くなり、基板反射が高くなるが、レジスト中間膜で反射を抑えることによって基板反射を0.5%以下にすることができる。

20

【0117】

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

【0118】

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

【0119】

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

30

【0120】

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

40

【0121】

次に、得られたレジストパターンをマスクにしてエッチングを行う。3層プロセスにおけるレジスト中間膜、特に無機ハードマスク中間膜のエッチングは、フロン系のガスを用いてレジストパターンをマスクにして行う。次いでレジスト中間膜パターン、特に無機ハードマスクパターンをマスクにして酸素ガス又は水素ガスを用いてレジスト下層膜のエッチング加工を行う。特に、珪素原子を含有するポリマーを含まないフォトレジスト組成物であるレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成したとき、パターンが形成されたレジスト中間膜又はパターンが形成された無機ハードマスク中間膜をマスクにしてレジスト下層膜を酸素ガス又は水素ガスを主体とするエッチングガスによりエッチングするこ

50

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

【0122】

次の被加工基板のエッチングも、常法によって行うことができ、例えば基板が SiO_2 、 SiN 、シリカ系低誘電率絶縁膜であればフロン系ガスを主体としたエッチング、 $p\text{-Si}$ や Al 、 W では塩素系、臭素系ガスを主体としたエッチングを行う。基板加工をフロン系ガスでエッチングした場合、3層プロセスの珪素含有レジスト中間膜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、珪素含有レジスト中間膜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。

10

【0123】

本発明のパターン形成方法で形成するレジスト下層膜は、これら被加工基板のエッチング耐性に優れる特徴がある。

【0124】

なお、被加工基板としては、被加工層が基板上に成膜されることができる。基板としては、特に限定されるものではなく、 Si 、 $n\text{-Si}$ 、 $p\text{-Si}$ 、 SiO_2 、 SiN 、 SiON 、 W 、 TiN 、 Al 等で被加工層と異なる材質のものが用いられる。被加工層としては、 Si 、 SiO_2 、 SiON 、 SiN 、 $p\text{-Si}$ 、 $n\text{-Si}$ 、 W 、 W-Si 、 Al 、 Cu 、 Al-Si 等種々の Low-k 膜及びそのストッパー膜が用いられ、通常 $50\sim 1000\text{nm}$ 、特に $100\sim 5000\text{nm}$ 厚さに形成し得る。

20

【0125】

3層プロセスの一例について図2を用いて具体的に示すと下記の通りである。

【0126】

3層プロセスの場合、図2(A)~(D)に示したように、基板1の上に積層された被加工層2上に本発明のレジスト下層膜形成材料によりレジスト下層膜3を形成した後、レジスト中間膜4を形成し、その上にフォトリソ組成物によりレジスト上層膜5を形成する。

【0127】

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

30

【0128】

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

40

【0129】

なお、上記及び以下説明する実施例において、分子量の測定法はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)を求め、分散度(M_w/M_n)を求めることを行った。

【実施例】

【0130】

50

以下、合成例、比較合成例、実施例、及び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。

【0131】

(合成例1) ナフトールトルクセン1

1 Lのフラスコにトルクセノン80 g、2-ナフトール144 g、 α -メルカプトプロピオン酸4 g、トルエン500 gを混合し、98%硫酸10 gを滴下し、50℃で10時間攪拌する事によって反応を行った。得られた反応液にトルエン100 g、水30 g加えて、10%水溶液のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドをPHが7になるまで加えた後、水洗分液を5回繰り返した後、水層を除去し、ナフトールトルクセン1を得た。¹H-NMR分析により構造特定を行った。

10

【0132】

(合成例2) ナフトールトルクセン2

トルクセノンと2-メトキシナフタレンを反応させ、反応後メチル基を脱保護して合成した。

【0133】

合成例3) ナフトールトルクセン3

ナフトールトルクセン2の中間体メトキシトルクセンのヒドロキシ基を還元し水素原子にし、ナフタレンマグネシウムクロリドと反応させ、メトキシ基を脱保護して合成し

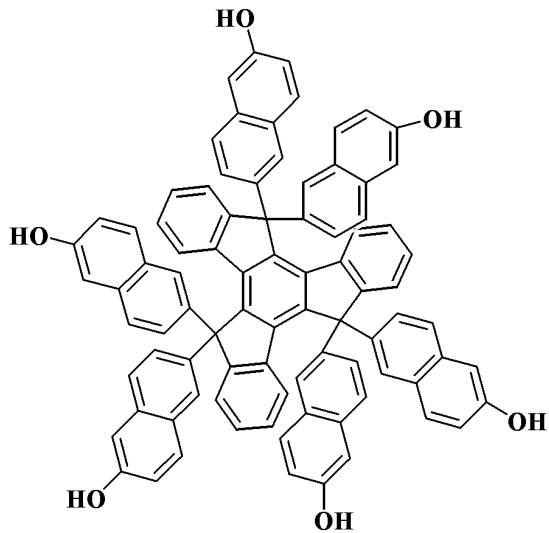
【0134】

(合成例4) ナフトールトルクセン4

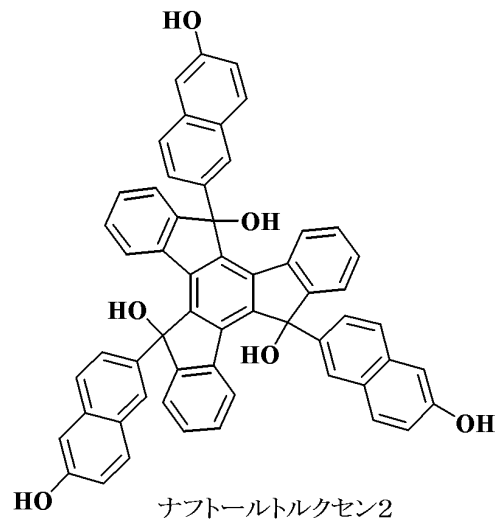
ナフトールトルクセン1を、二炭酸ジ-tert-ブチル(ジ-tert-ブチルジカルボネート)と反応させて合成した。

20

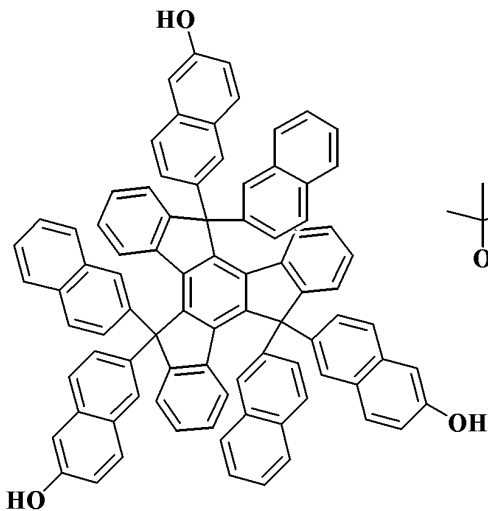
【化10】



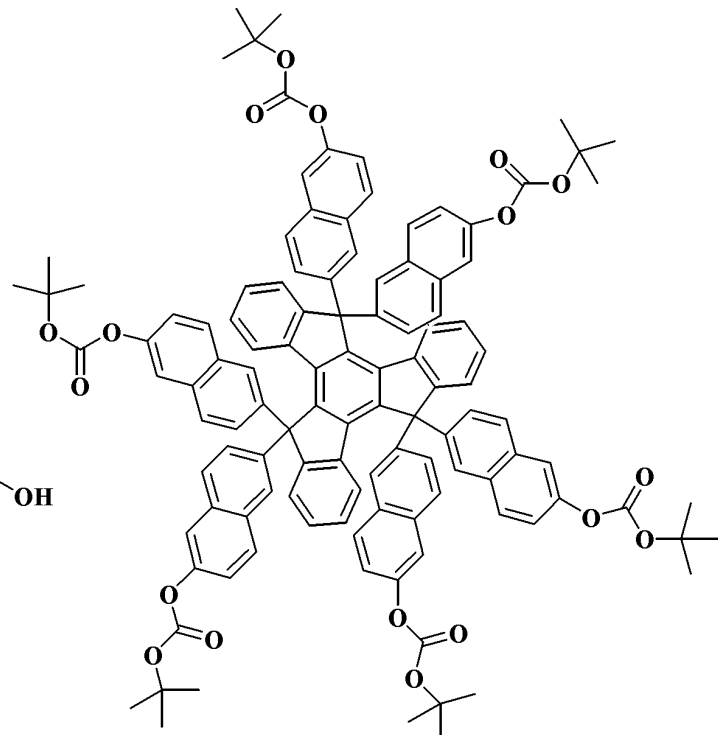
ナフトールトルクセン1



ナフトールトルクセン2



ナフトールトルクセン3



ナフトールトルクセン4

【0135】

(合成例5) トルクセンノブラックポリマー1

1 Lのフラスコにナフトールトルクセン3を169 g、37%ホルマリン水溶液75 g、シュウ酸5 g、ジオキサン200 gを加え、攪拌しながら100 で24時間攪拌させた。反応後メチルイソブチルケトン500 mlに溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去し、溶媒を減圧除去し、150 、2 mmHgまで減圧し、水分、未反応モノマーを除き下記に示すポリマー1を得た。

【0136】

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

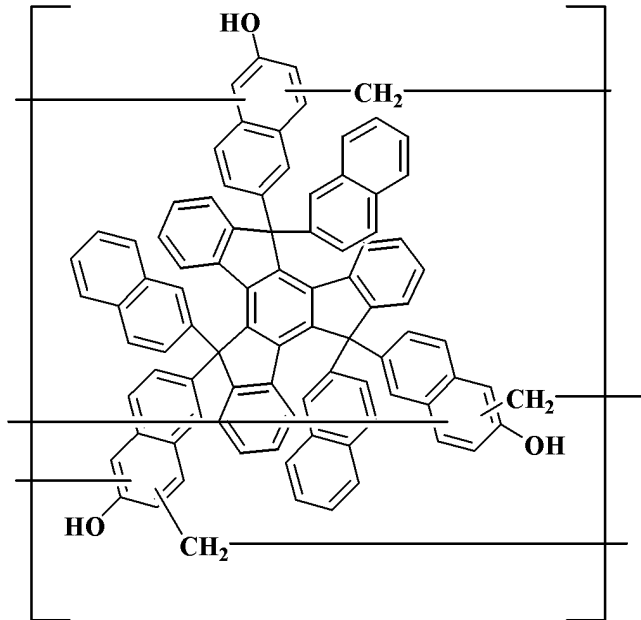
10

20

30

40

【化 1 1】



10

トルクセンノボラックポリマー 1 (Mw 5 , 6 0 0 、 Mw / Mn 6 . 1 0)

【 0 1 3 7 】

20

(比較合成例 1) 比較ポリマー 1

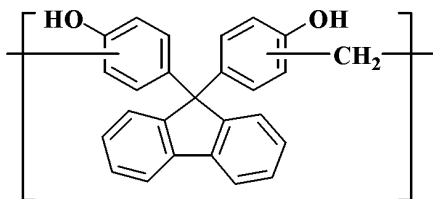
300 ml のフラスコにフルオレンビスフェノール 200 g、37%ホルマリン水溶液 75 g、シュウ酸 5 g を加え、撹拌しながら 100 で 24 時間撹拌させた。反応後メチルイソブチルケトン 500 ml に溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去し、溶媒を減圧除去し、150、2 mmHg まで減圧し、水分、未反応モノマーを除き、135 g の下記に示す比較ポリマー 1 を得た。

【 0 1 3 8 】

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

【化 1 2】

30



比較ポリマー 1 (Mw 6 , 5 0 0 、 Mw / Mn 5 . 2 0)

【 0 1 3 9 】

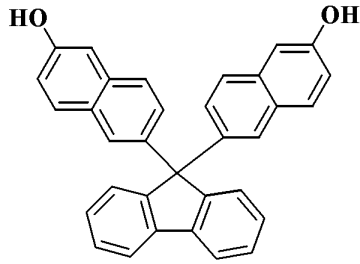
また、比較ポリマー 2 としては Mw 8 , 8 0 0 、 Mw / Mn 4 . 5 の m - クレゾールノボラック樹脂、比較ポリマー 3 としては Mw 9 , 2 0 0 、 Mw / Mn 1 . 0 5 のポリヒドロキシスチレンを用いた。

40

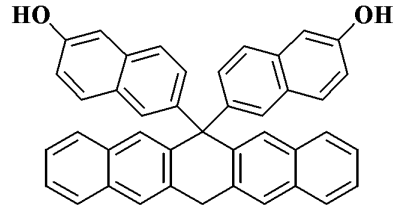
【 0 1 4 0 】

比較モノマー 1 ~ 4 については、以下に示す化合物を用いた。

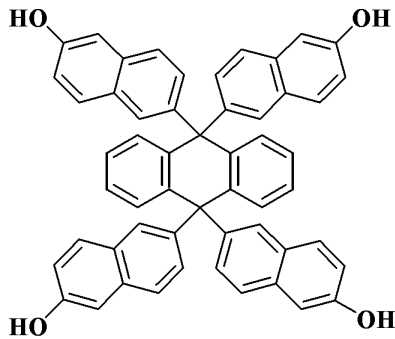
【化13】



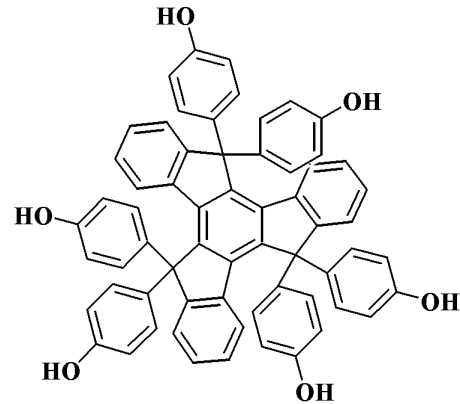
比較モノマー1



比較モノマー2



比較モノマー3



比較モノマー4

10

20

【0141】

(レジスト下層膜形成材料及びレジスト中間膜材料の調製)

表1に示すようにナフトールトルクセン1~4、トルクセンノボラックポリマー1、比較ポリマー1~3、比較モノマー1~4、及び後述するArF珪素含有中間膜ポリマー、ブレンドポリマー1~2、AG1で示される酸発生剤、CR1で示される架橋剤を、FC-4430(住友スリーエム(株)製)0.1質量%を含む溶媒中に表1に示す割合で溶解させ、0.1μmのフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによってレジスト下層膜溶液(UDL-1~8、比較UDL-1~7)とレジスト中間膜溶液(SOG-1)をそれぞれ調製した。

30

【0142】

(屈折率測定)(実施例1-1~8、比較例1-1~8)

上記のように調整したレジスト下層膜溶液(UDL-1~8、比較UDL-1~7)をシリコン基板上に塗布して、UDL-1~8、比較UDL-1、4~7は350で60秒間バークし、比較UDL-2、3、SOG-1は230で60秒間バークし、それぞれ膜厚200nmの下層膜、膜厚35nmのSOG膜を形成した。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におけるUDL1~7、比較UDL-1~8、SOG-1の屈折率(n, k)を求め、結果を表1に示した。

【0143】

40

【表 1】

	No.	化合物 (質量部)	架橋剤 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	溶媒 (質量部)	屈折率 (193nm)	
						n値	k値
実施例1-1	UDL-1	ナフトールトルクセン1(30)	-	-	PGMEA(70) Cyclohexanone(30)	1.38	0.44
実施例1-2	UDL-2	ナフトールトルクセン2(30)	-	-	Cyclohexanone(100)	1.41	0.46
実施例1-3	UDL-3	ナフトールトルクセン3(30)	-	-	Cyclohexanone(100)	1.4	0.48
実施例1-4	UDL-4	ナフトールトルクセン4(30)	-	-	Cyclohexanone(100)	1.38	0.43
実施例1-5	UDL-5	ナフトールトルクセン1(20) ブレンドポリマー1(10)	-	-	PGMEA(70) Cyclohexanone(30)	1.37	0.44
実施例1-6	UDL-6	ナフトールトルクセン1(20) ブレンドポリマー2(10)	-	-	PGMEA(70) Cyclohexanone(30)	1.37	0.44
実施例1-7	UDL-7	トルクセンノボラックポリマー1 (30)	-	-	PGMEA(30) Cyclohexanone(70)	1.38	0.42
実施例1-8	UDL-8	トルクセンノボラックポリマー1 (30)	CR1 (5)	AG1 (1)	PGMEA(30) Cyclohexanone(70)	1.41	0.42
比較例1-1	比較UDL-1	比較ポリマー1(28)	-	-	PGMEA(70) Cyclohexanone(30)	1.4	0.71
比較例1-2	比較UDL-2	比較ポリマー2(28)	CR1 (5)	AG1 (1)	PGMEA(100)	1.42	0.68
比較例1-3	比較UDL-3	比較ポリマー3(28)	CR1 (5)	AG1 (1)	PGMEA(100)	1.62	0.82
比較例1-4	比較UDL-4	比較モノマー1(32)	-	-	PGMEA(100)	1.33	0.44
比較例1-5	比較UDL-5	比較モノマー2(32)	-	-	PGMEA(100)	1.32	0.45
比較例1-6	比較UDL-6	比較モノマー3(32)	-	-	PGMEA(100)	1.34	0.41
比較例1-7	比較UDL-7	比較モノマー4(30)	-	-	PGMEA(100)	1.35	0.80
比較例1-8	SOG-1	ArF珪素含有中間膜ポリマー1 (10)	-	-	PGMEA(200)	1.68	0.15

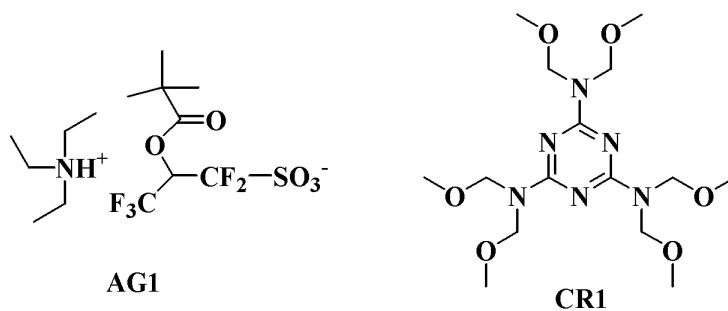
【0144】

表1に示されるように本発明のレジスト下層膜形成材料により形成されるレジスト下層膜は、液浸リソグラフィー用3層レジストの下層膜として実用に値する屈折率を有している。これにより、反射防止膜としての機能を有することが分かった。

【0145】

なお、表1中のAG1で示される酸発生剤、CR1で示される架橋剤は以下のものを用いた。

【化14】



【0146】

なお、ブレンドポリマー1~2としては、下記ブレンド用ノボラック樹脂(ブレンドポリマー1、2)を用いた。

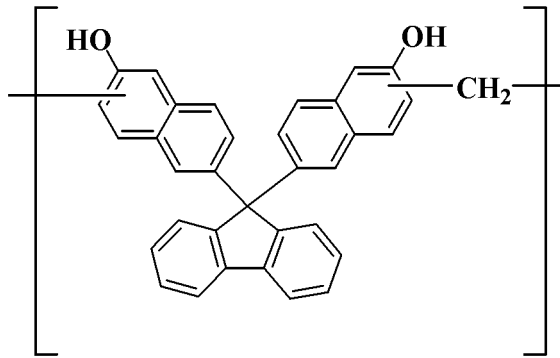
10

20

30

40

【化 1 5】

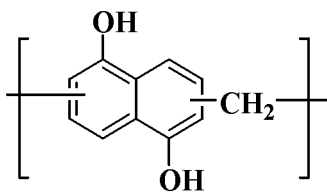


10

ブレンドポリマー 1 (分子量 (Mw) 2,900、分散度 (Mw/Mn) 4.20)

【0147】

【化 1 6】



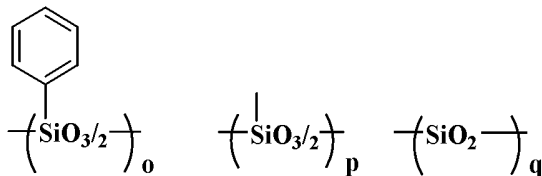
20

ブレンドポリマー 2 (Mw 3,600、Mw/Mn 4.50)

【0148】

また、ArF珪素含有中間膜ポリマーとしては、下記のものを用いた。

【化 1 7】



ArF珪素含有中間膜ポリマー (o = 0.20、p = 0.50、q = 0.30、Mw 3,400)

30

【0149】

溶媒耐性測定 (実施例 2 - 1 ~ 10、比較例 2 - 1 ~ 7)

UDL - 1 ~ 8、比較UDL - 1 ~ 7をシリコン基板上に塗布して、大気中下で表 2 に示す温度でそれぞれ 60 秒間ベークして膜厚を測定し、その上に PGMEA 溶液をディスペンスし、30 秒間放置しスピンドライ、更に 100 で 60 秒間ベークして PGMEA を蒸発させ、膜厚を測定し PGMEA 処理前後の膜厚差を求めた。結果を表 2 に示した。

【表 2】

	レジスト下層膜材料溶液	ベーク温度(°C)	溶媒処理による減膜(nm)
実施例2-1	UDL-1	350	3
実施例2-2	UDL-1	400	2
実施例2-3	UDL-1	450	1
実施例2-4	UDL-2	350	2
実施例2-5	UDL-3	350	3
実施例2-6	UDL-4	350	3
実施例2-7	UDL-5	350	2
実施例2-8	UDL-6	350	2
実施例2-9	UDL-7	350	2
実施例2-10	UDL-8	350	2
比較例2-1	比較UDL-1	350	9
比較例2-2	比較UDL-2	230	6
比較例2-3	比較UDL-3	230	8
比較例2-4	比較UDL-4	350	8
比較例2-5	比較UDL-5	350	6
比較例2-6	比較UDL-6	350	4
比較例2-7	比較UDL-7	350	3

10

20

【0150】

表 2 に示されるように、本発明のレジスト下層膜形成材料は樹脂単独で 300 以上の加熱によって溶媒に不溶の膜が形成される。これにより、本発明のレジスト下層膜形成材料は高い耐溶剤性を有するレジスト下層膜を形成できることが示された。

【0151】

CF₄/CHF₃系ガスでのエッチング試験(実施例3-1~8、比較例3-1~7)

30

東京エレクトロン製エッチング装置TE-8500を用いてエッチング前後の膜減りを求めた。エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンパー圧力	40.0 Pa
RF パワー	1,300 W
CHF ₃ ガス流量	30 ml/min
CF ₄ ガス流量	30 ml/min
Ar ガス流量	100 ml/min
時間	60 sec

【0152】

レジスト下層膜形成材料(UDL-1~8、比較UDL-1~7)をシリコン基板上に塗布して、UDL-1~8、比較UDL-1、4~7は350で60秒間ベークし比較UDL-2、3は230で60秒間ベークし、それぞれ膜厚200nmのレジスト下層膜を形成し、下記条件でCF₄/CHF₃系ガスでのエッチング試験を行った。この場合、東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500を用い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差を求めた。結果を表3に示す。

40

【0153】

【表 3】

	レジスト下層膜形成材料溶液	CF ₄ /CHF ₃ 系ガスエッチングによる減膜(nm)
実施例3-1	UDL-1	71
実施例3-2	UDL-2	75
実施例3-3	UDL-3	67
実施例3-4	UDL-4	62
実施例3-5	UDL-5	63
実施例3-6	UDL-6	78
実施例3-7	UDL-7	72
実施例3-8	UDL-8	77
比較例3-1	比較UDL-1	98
比較例3-2	比較UDL-2	119
比較例3-3	比較UDL-3	130
比較例3-4	比較UDL-4	80
比較例3-5	比較UDL-5	82
比較例3-6	比較UDL-6	78
比較例3-7	比較UDL-7	95

10

20

【0154】

表3に示されるように、本発明のレジスト下層膜形成材料により形成されるレジスト下層膜のCF₄/CHF₃ガスエッチングの速度は、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシシレンよりも十分にエッチング速度が遅く、非常に高いエッチング耐性を有する。

【0155】

パターンエッチング試験(実施例4-1~8、比較例4-1~7)

下層膜形成材料の溶液(UDL-1~8、比較UDL-1~7)を、膜厚200nmのSiO₂膜が形成された300mmSiウェハ-基板上に塗布して、実施例4-1~8、比較例4-1、4~7は350で60秒間ベークして膜厚200nmの下層膜を形成した。比較例4-2、3では230で60秒間ベークして膜厚200nmの下層膜を形成した。尚、下層膜のベーク雰囲気は空気中で行った。

30

【0156】

その上に珪素含有中間膜材料溶液SOG1を塗布して200で60秒間ベークして膜厚35nmの中間膜を形成し、下記表4に示すArF用レジスト溶液を塗布し、105で60秒間ベークして膜厚100nmのフォトレジスト層を形成した。フォトレジスト膜上に下記表5に示す液浸保護膜溶液(TC-1)を塗布し90で60秒間ベークし膜厚50nmの保護膜を形成した。

40

【0157】

次いで、ArF液浸露光装置((株)ニコン製;NSR-S610C,NA1.30、0.98/0.65、35度ダイポール偏光照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク)で露光し、100で60秒間ベーク(PEB)し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で30秒間現像し、43nm1:1のポジ型のラインアンドスペースパターンを得た。

【0158】

次いで、東京エレクトロン製エッチング装置Teliusを用いてドライエッチングによるレジストパターンをマスクにして珪素含有中間膜(SOG)の加工、珪素含有中間膜をマスクにして下層膜、下層膜をマスクにしてSiO₂膜の加工を行った。結果を表6に

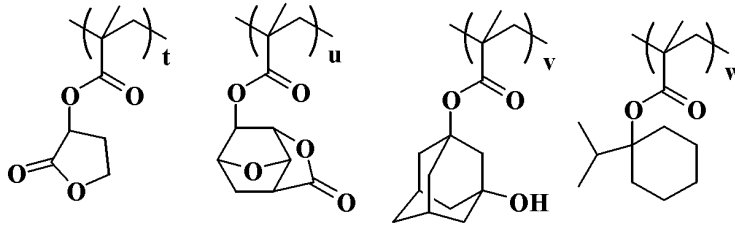
50

示す。

【0159】

ArF用レジスト溶液としては、下記に示す構造のポリマー、PAG、クエンチャーを表4に示す組成の樹脂、酸発生剤、塩基化合物をFC-4430（住友スリーエム（株）製）0.1質量%を含む溶媒中に溶解させ、0.1 μ 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調製した。

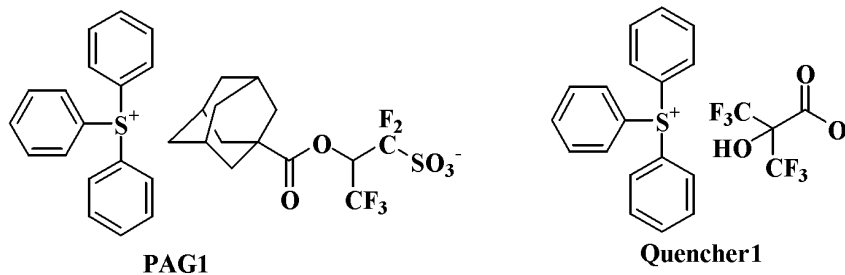
【化18】



10

ArF単層レジストポリマー1（ $t = 0.20$ 、 $u = 0.20$ 、 $v = 0.10$ 、 $w = 0.40$ 、 $M_w 8,800$ ）

【化19】



20

【表4】

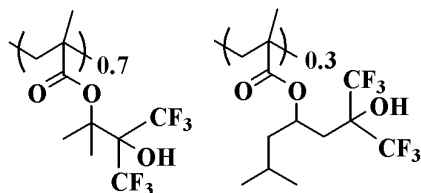
No.	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	クエンチャー (質量部)	溶媒 (質量部)
ArF用 レジスト	ArF単層レジストポリマー1 (100)	PAG1 (5.5)	クエンチャー1 (4.5)	PGMEA (2800)

30

【0160】

液浸保護膜溶液（TC-1）としては、表5に示す組成の樹脂を溶媒中に溶解させ、0.1 μ 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調製した。

【化20】



40

保護膜ポリマー（ $M_w 8,800$ 、 $M_w/M_n 1.69$ ）

【0161】

【表5】

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

50

【 0 1 6 2 】

エッチング条件は下記に示すとおりである。

レジストパターンのS O G膜への転写条件：

チャンバー圧力	1 0 . 0 P a
R F パワー	1 , 5 0 0 W
C F ₄ ガス流量	1 5 s c c m
O ₂ ガス流量	7 5 s c c m
時間	1 5 s e c

【 0 1 6 3 】

S O G膜の下層膜への転写条件：

チャンバー圧力	2 . 0 P a
R F パワー	5 0 0 W
A r ガス流量	7 5 s c c m
O ₂ ガス流量	4 5 s c c m
時間	1 2 0 s e c

【 0 1 6 4 】

S i O ₂膜への転写条件：

チャンバー圧力	2 . 0 P a
R F パワー	2 , 2 0 0 W
C ₅ F _{1 2} ガス流量	2 0 s c c m
C ₂ F ₆ ガス流量	1 0 s c c m
A r ガス流量	3 0 0 s c c m
O ₂	6 0 s c c m
時間	9 0 s e c

【 0 1 6 5 】

パターン断面を（株）日立製作所製電子顕微鏡（S - 4 7 0 0）にて観察し、形状を比較し、表6にまとめた。

【 0 1 6 6 】

【表6】

	レジスト下層膜材料溶液	上層レジスト	現像後パターン形状	中間層転写エッチング後形状	下層膜転写エッチング後形状	基板転写エッチング後形状	基板転写エッチング後パターンのよれ
実施例4-1	UDL-1	ArF用レジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例4-2	UDL-2	ArF用レジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例4-3	UDL-3	ArF用レジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例4-4	UDL-4	ArF用レジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例4-5	UDL-5	ArF用レジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例4-6	UDL-6	ArF用レジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例4-7	UDL-7	ArF用レジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例4-8	UDL-8	ArF用レジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
比較例4-1	比較UDL-1	ArF用レジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	テーパ形状と膜減り	有り
比較例4-2	比較UDL-2	ArF用レジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	テーパ形状	有り
比較例4-3	比較UDL-3	ArF用レジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	テーパ形状	有り
比較例4-4	比較UDL-4	ArF用レジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	部分的に有り
比較例4-5	比較UDL-5	ArF用レジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	部分的に有り
比較例4-6	比較UDL-6	ArF用レジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	部分的に有り
比較例4-7	比較UDL-7	ArF用レジスト	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	部分的に有り

【 0 1 6 7 】

表 6 に示すように現像後のレジスト形状、酸素エッチング後、基板加工エッチング後の下層膜の形状が良好で、パターンのよれの発生も見られないことが認められた。

【 0 1 6 8 】

アウトガス測定（実施例 5 - 1 ~ 2、比較例 5 - 1 ~ 4）

UDL - 1、UDL - 6 と比較 UDL - 4 ~ 7 を Si 基盤上に塗布し、350 で 60 秒間バークし、膜厚 200 nm の下層膜を形成できる条件で、350 バーク中にホットプレートオープン中に発生するパーティクルをリオン社製パーティクルカウンター KR - 11A を用いて 0.3 ミクロンと 0.5 ミクロンサイズのパーティクル数を測定した。結果を表 7 に示す。

【 0 1 6 9 】

【表 7】

	レジスト下層膜材料溶液	0.3 μm パーティクル	0.5 μm パーティクル
実施例 5-1	UDL-1	5 個	1 個
実施例 5-2	UDL-6	0 個	0 個
比較例 5-1	比較 UDL-4	約 50 万個	約 20 万個
比較例 5-2	比較 UDL-5	約 50 万個	約 20 万個
比較例 5-3	比較 UDL-6	約 20 万個	約 10 万個
比較例 5-4	比較 UDL-7	10 個	2 個

【 0 1 7 0 】

表 7 に示すように、本発明のレジスト下層膜形成材料は、バーク中のパーティクルの発生がなくバーク装置の汚染を防ぐことができることが解った。これにより、本発明のレジスト下層膜形成材料を用いてレジスト下層膜を形成する際のバークにおいてアウトガスの発生を抑制できることが示された。

【 0 1 7 1 】

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

【符号の説明】

【 0 1 7 2 】

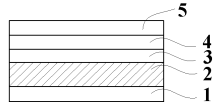
1 ... 基板、 2 ... 被加工層、 2 a ... 被加工層パターン、 3 ... レジスト下層膜、 3 a ... レジスト下層膜パターン、 4 ... レジスト中間膜、 4 a ... レジスト中間膜パターン、 5 ... レジスト上層膜、 5 a ... レジスト上層膜パターン、 6 ... 所用部分

10

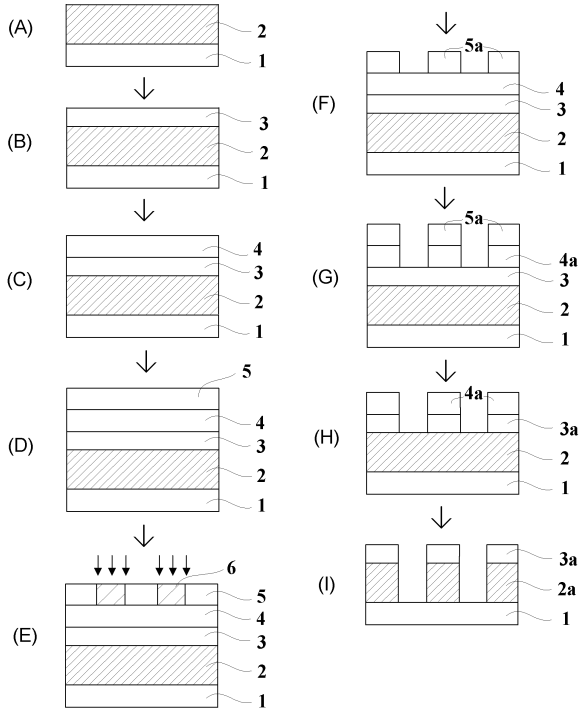
20

30

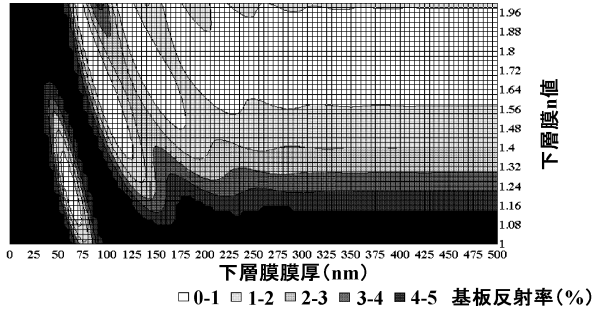
【 図 1 】



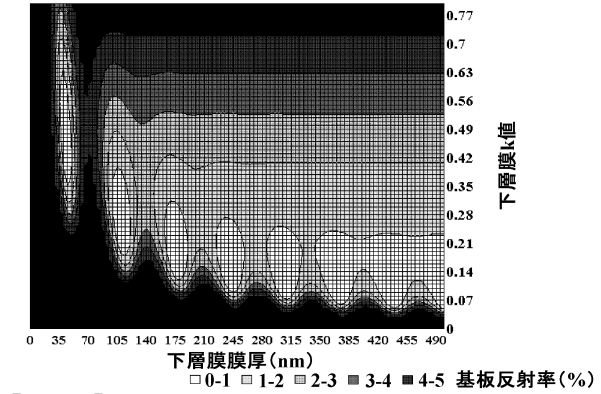
【 図 2 】



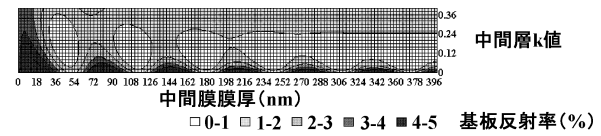
【 図 3 】



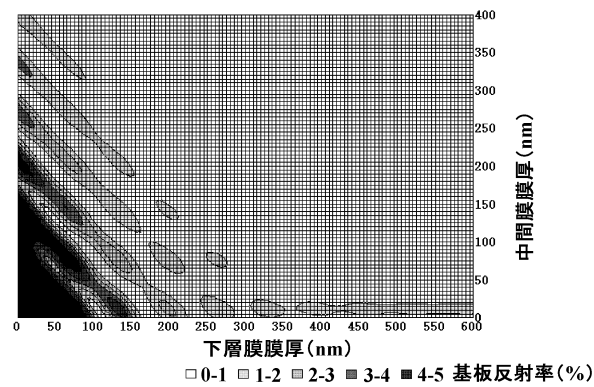
【 図 4 】



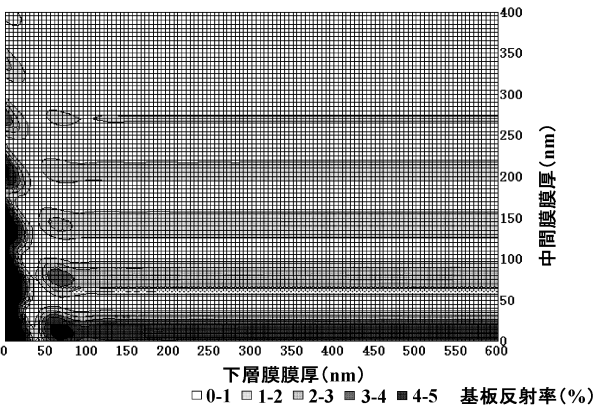
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 荻原 勤

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

審査官 石附 直弥

(56)参考文献 特開2011-150023(JP,A)

特開2006-259482(JP,A)

特開2009-198605(JP,A)

特開2013-083821(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004-7/18

C08G 4/00-16/06

CAplus/REGISTRY(STN)