

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4388429号
(P4388429)

(45) 発行日 平成21年12月24日 (2009. 12. 24)

(24) 登録日 平成21年10月9日 (2009. 10. 9)

(51) Int. Cl.	F I
G03F 7/11 (2006.01)	G O 3 F 7/11 5 O 3
G03F 7/26 (2006.01)	G O 3 F 7/26 5 1 1
C08F 232/08 (2006.01)	C O 8 F 232/08
H01L 21/027 (2006.01)	H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 5 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2004-212005 (P2004-212005)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成16年7月20日 (2004. 7. 20)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2005-250434 (P2005-250434A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成17年9月15日 (2005. 9. 15)	(74) 代理人	100102532
審査請求日	平成18年7月13日 (2006. 7. 13)		弁理士 好宮 幹夫
(31) 優先権主張番号	特願2004-28506 (P2004-28506)	(72) 発明者	畠山 潤
(32) 優先日	平成16年2月4日 (2004. 2. 4)		新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		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 古妻 泰一

最終頁に続く

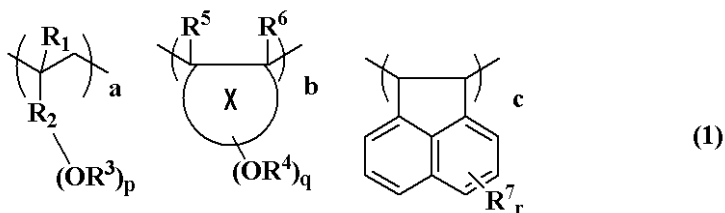
(54) 【発明の名称】 レジスト下層膜材料ならびにパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

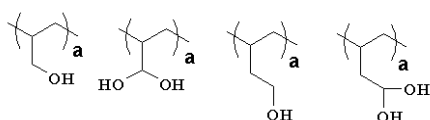
【請求項 1】

リソグラフィーで用いられる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、アセナフチレン類の繰り返し単位と、置換又は非置換のヒドロキシ基を有する繰り返し単位とを共重合してなる重合体を含むものであり、該重合体が、下記一般式 (1) で示される繰り返し単位を有するものであることを特徴とするレジスト下層膜材料。

【化 1】

(上記一般式 (1) 中、aで示される繰り返し単位は、

【化 2】



のいずれかである。R⁴は、水素原子又はグリシジル基である。Xは、インデン骨格を含む炭化水素、炭素数3～10のシクロオレフィン、マレイミドのいずれかの重合体を示し、エーテル、エステル、ラクトン、カルボン酸無水物のいずれかを有してよい。R⁵、R⁶は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基のいずれかである。R⁷は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基のいずれかである。p、qは、それぞれ1～4の整数である。rは、0～4の整数である。a、b、cは、それぞれ0.5 ≤ a + b + c ≤ 1、0 ≤ a ≤ 0.8、0 ≤ b ≤ 0.8、0.1 ≤ a + b ≤ 0.8、0.1 ≤ c ≤ 0.8の範囲である。)

【請求項2】

10

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

【請求項3】

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又は請求項2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、該下層膜の上にフォトリソ組成物のレジスト上層膜を形成して、多層レジスト膜とし、該多層レジスト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下層膜をエッチングし、さらにパターンが形成された多層レジスト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。

20

【請求項4】

前記レジスト上層膜として、珪素原子を含有したものを用い、前記レジスト上層膜をマスクにしたレジスト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3に記載のパターン形成方法。

【請求項5】

前記パターンが形成された多層レジスト膜をマスクにした基板のエッチングを、フロン系ガス、塩素系ガス、臭素系ガスのいずれか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3又は請求項4に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【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反射防止膜材料として有効なレジスト下層膜材料に関し、特に、遠紫外線、KrFエキシマレーザー光(248nm)、ArFエキシマレーザー光(193nm)、F₂レーザー光(157nm)、Kr₂レーザー光(146nm)、Ar₂レーザー光(126nm)等での露光に好適な多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。

40

【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)が利用されている。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

50

シマレーザー（193 nm）を用いたリソグラフィ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。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を用いるの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
10
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、F₂レーザー用としては、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶解性基として持つシルセスキオキサンをベースにしたポジ型レジストが提案されている（例えば、特許文献4参照。）。上記ポリマーは、トリアルコキシシラン、又はトリハロゲン化シランの縮重合によるラダー骨格を含むポリシルセスキオキサンを主鎖に含むものである。
20

【0006】

珪素が側鎖にペンダントされた高分子シリコン化合物としては、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。）。
30

【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等を挙げることができ、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、基板エッチング時には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
30
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、レジスト下層膜からレジスト上層膜内への反射率を1%以下に抑えることができるのが望ましい。

【0008】

ところで、単層レジストプロセス用の下地反射防止膜は、その下の基板がポリシリコンやアルミニウムなどの高反射基板の場合でも、最適屈折率（n値）、消光係数（k値）の材料を適切な膜厚に設定することによって、基板からの反射を1%以下に低減でき、極めて大きな反射防止効果を発揮することができる。
40

【0009】

図1は、波長193 nmにおける単層レジストプロセス用の下地反射防止膜の膜厚と反射率の関係を示すグラフである。図1から、例えば、波長193 nmにおいて、レジスト膜の屈折率が1.7として、その下の反射防止膜の屈折率（屈折率の実数部）nが1.5、消光係数（屈折率の虚数部）kが0.5、膜厚が42 nmであれば、反射率が0.5%以下になることが判る。
50

【0010】

しかし、下地基板に段差がある場合は、段差上で反射防止膜の膜厚が大きく変動する。図1を見て判るように、下地反射防止膜の反射防止効果は、光の吸収だけでなく、最適膜厚を設定することによる干渉効果も利用しているため、干渉効果が強い40～45 nmの第一底辺はそれだけ反射防止効果も高いが、膜厚の変動によって大きく反射率変動す

る。

【0011】

そこで、反射防止膜材料に用いるベース樹脂の分子量を上げて段差上での膜厚変動を抑えコンフォーマル性を高めた材料が提案されている（例えば、特許文献6参照。）。しかし、この場合、ベース樹脂の分子量が高くなると、スピコート後にピンホールが発生し易くなるといった問題や、濾過できなくなるといった問題、更には経時的に粘度変動が生じて膜厚が変化するという問題や、ノズルの先端に結晶物が析出するという問題が生じる。しかも、コンフォーマル性が発揮できるのは比較的高さの低い段差に限定される。

【0012】

そこで次に、図1から膜厚変動による反射率の変動が比較的小さい第3底辺以上の膜厚（170nm以上）を採用する方法が考えられる。この場合、反射防止膜のk値が0.2～0.3の間で、膜厚が170nm以上であれば、膜厚の変化に対する反射率の変動が小さく、しかも反射率を1.5%以下に抑えることができることが知られている。しかしながら、その上のレジスト膜のエッチング負荷を考えると、反射防止膜の厚膜化は限界があり、せいぜい100nm程度以下の第2底辺程度の厚膜化が限界である。

【0013】

また、反射防止膜の下地が酸化膜や窒化膜などの透明膜で、更にその透明膜の下に段差がある場合、透明膜の表面がCMP（化学的機械研磨；Chemical Mechanical Polishing）などで平坦化されていたとしても、透明膜の膜厚が変動する。この場合、その上の反射防止膜の膜厚は一定にすることは可能であるが、反射防止膜の下に透明膜の膜厚が変動すると最低反射率となる膜の厚みが透明膜の膜厚分だけずれることになる。反射防止膜の膜厚を、下地が反射膜の時の最低反射率となる膜厚に設定しても、透明膜の膜厚変動によって反射率が高くなる場合がある。

【0014】

このような反射防止膜の材料は、無機系と有機系に大別できる。

無機系はSiON膜が挙げられる。これは、シランとアンモニアの混合ガスによるCVD（化学気相成長；Chemical Vapor Deposition）などで形成され、レジスト膜に対するエッチング選択比が大きいと、レジストへのエッチングの負荷が小さい利点があるが、剥離が困難なため、適用できる場合に制限がある。また、窒素原子を含む塩基性基板であるため、ポジレジストではフッティング、ネガレジストではアンダーカットプロファイルになり易いという欠点もある。

【0015】

有機系は、スピコート可能でCVDやスパッタリングなどの特別な装置を必要としない点、レジスト膜と同時に剥離可能な点、裾引き等の発生がなく、形状が素直で、レジスト膜との接着性も良好である点が利点であり、多くの有機材料をベースとした反射防止膜が提案された。例えば、ジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂と吸光剤とからなるもの（例えば、特許文献7参照。）、無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物（例えば、特許文献8参照。）、樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの（例えば、特許文献9参照。）、カルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂ベース型（例えば、特許文献10参照。）、メチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの（例えば、特許文献11参照。）、ポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの（例えば、特許文献12参照。）等が挙げられる。これらのすべての有機材料をベースとした反射防止膜は、バインダーポリマーに吸光剤を添加、あるいはポリマーに置換基として導入する方法をとっている。しかし、吸光剤の多くが芳香族基、あるいは2重結合を有するため、吸光剤の添加によってドライエッチング耐性が高まり、レジスト膜とのドライエッチング選択比がそれほど高くないという欠点がある。微細化が進行し、レジスト膜の薄膜化にも拍車がかかっており、更に次世代のArF露光においては、レジスト膜材料にアクリル又は脂環族のポリマーを使うことになるため、レジスト膜のエッチング耐性が低下する。更に、前述の通り、反射防止膜の膜厚を厚くしなければならないとい

10

20

30

40

50

う問題もある。このため、エッチングは深刻な問題であり、レジスト膜に対してエッチング選択比の高い、即ち、エッチングスピードが速い反射防止膜が求められている。

【0016】

一方、2層レジストプロセス用のレジスト下層膜における反射防止膜として要求される機能は、単層レジストプロセス用の反射防止膜のものとは異なっている。2層レジストプロセス用のレジスト下層膜は、基板をエッチングするときのマスクとなるため、基板エッチングの条件で高いエッチング耐性を有しなければならない。このように、単層レジストプロセスにおける反射防止膜には、単層レジスト膜のエッチング負荷を軽くするために早いエッチング速度が要求されるのに対して、逆の特性が要求される。また、基板エッチング時に十分なエッチング耐性を確保するため、レジスト下層膜の膜厚は単層レジスト膜と同等程度又はそれ以上の300nm以上にまで厚くしなければならない。ただ、300nm以上の膜厚では、膜厚の変化による反射率の変動はほぼ収束し、位相差制御による反射防止効果は期待できない。

10

【0017】

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2、3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2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のレジスト下層膜を想定した場合、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。

20

【0018】

図3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0.1～0.8の範囲、膜厚を0～500nmの範囲で変動させたときの反射率を示す。図3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、k値が0.24～0.15の範囲で反射率をほぼ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プロセス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、即ちより高透明である必要があることが示されている。

30

【0019】

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。

【0020】

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。

40

【0021】

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13参照。）。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

50

、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（例えば、特許文献14、特許文献15参照）、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。

このように、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。

【0022】

10

【特許文献1】特開平6-118651号公報

【特許文献2】特開平10-324748号公報

【特許文献3】特開平11-302382号公報

【特許文献4】特開2002-55456号公報

【特許文献5】特開平9-110938号公報

【特許文献6】特開平10-69072号公報

【特許文献7】特公平7-69611号公報

【特許文献8】米国特許第5294680号明細書

【特許文献9】特開平6-118631号公報

【特許文献10】特開平6-118656号公報

20

【特許文献11】特開平8-87115号公報

【特許文献12】特開平8-179509号公報

【特許文献13】特開2002-14474号公報

【特許文献14】特開2001-40293号公報

【特許文献15】特開2002-214777号公報

【非特許文献1】SPIE vol. 1925 (1993) p377

【非特許文献2】SPIE vol. 3333 (1998) p62

【非特許文献3】J. Photopolym Sci. and Technol. Vol. 9 No. 3 (1996) p435-446

【非特許文献4】SPIE Vol. 4345 p50 (2001)

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

本発明はこのような問題点に鑑みてなされたもので、例えばレジスト上層膜が珪素を含有するものといった多層レジストプロセス用、特に2層レジストプロセス用のレジスト下層膜材料であって、特に短波長の露光に対して、優れた反射防止膜として機能し、すなわちポリヒドロキシスチレン、クレゾールノボラック、ナフトールノボラックなどよりも透明性が高く、最適なn値、k値を有し、しかも基板加工におけるエッチング耐性に優れたレジスト下層膜材料、及び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を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

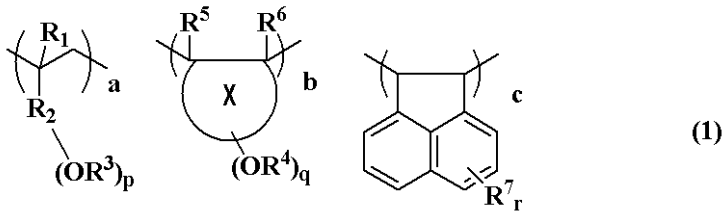
【0024】

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、アセナフチレン類の繰り返し単位と、置換又は非置換のヒドロキシ基を有する繰り返し単位とを共重合してな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。

【0025】

そして、この場合、前記重合体が、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有するものであるのが好ましい。

【化 2】



(上記一般式(1)中、 R^1 は、水素原子又はメチル基である。 R^2 は、単結合、炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基のいずれかであり、エーテル、エステル、ラクトン、アミドのいずれかを有していてもよい。 R^3 、 R^4 は、それぞれ、水素原子又はグリシジル基である。 X は、インデン骨格を含む炭化水素、炭素数3～10のシクロオレフィン、マレイミドのいずれかの重合体を示し、エーテル、エステル、ラクトン、カルボン酸無水物のいずれかを有してよい。 R^5 、 R^6 は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基のいずれかである。 R^7 は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基のいずれかである。 p 、 q は、それぞれ1～4の整数である。 r は、0～4の整数である。 a 、 b 、 c は、それぞれ $0.5 \leq a + b + c \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 0.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq a + b \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.8$ の範囲である。)

【0026】

このように、アセナフチレン類の繰り返し単位と、置換又は非置換のヒドロキシ基を有する繰り返し単位とを共重合してなる重合体、特に上記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体を含むレジスト下層膜材料は、特に短波長の露光に対して、優れた反射防止膜として機能し、すなわち透明性が高く、最適な n 値、 k 値を有し、しかも基板加工時におけるエッチング耐性に優れたものである。

【0027】

そして、本発明のレジスト下層膜材料では、さらに有機溶剤、酸発生剤、架橋剤のうちいずれか1つ以上のものを含有するのが好ましい。

【0028】

このように、上記本発明のレジスト下層膜材料が、さらに有機溶剤、架橋剤、酸発生剤のうちいずれか一つ以上のものを含有することで、該材料の基板等への塗布性を向上させたり、基板等への塗布後にバーク等により、レジスト下層膜内での架橋反応を促進することができる。従って、このようなレジスト下層膜は、膜厚均一性が良く、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成分の拡散が少ないものとなる。

【0029】

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、該下層膜の上にフォトリソグロム組成物のレジスト上層膜を形成して、多層レジスト膜とし、該多層レジスト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下層膜をエッチングし、さらにパターンが形成された多層レジスト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。

【0030】

このように、本発明のレジスト下層膜材料を用いてリソグラフィーによりパターンを形成すれば、高精度で基板にパターンを形成することができる。

【0031】

前記レジスト上層膜として、珪素原子を含有したものをを用い、前記レジスト上層膜をマ

スクにしたレジスト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のが好ましい。

【0032】

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、レジスト上層膜として、珪素原子を含有したものを用い、レジスト上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でパターンを形成するのに特に適したものとなっている。従って、この多層レジスト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、高精度のパターンを形成することができる。

【0033】

また、この場合、前記パターンが形成された多層レジスト膜をマスクにした基板のエッチングを、フロン系ガス、塩素系ガス、臭素系ガスのいずれかを主体とするドライエッチングで行うことができる。

【0034】

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、フロン系ガス、塩素系ガス、臭素系ガスのいずれかを主体とするドライエッチングに対して、特にエッチング耐性に優れるものである。従って、この多層レジスト膜をマスクにして基板をエッチングするのに、フロン系ガス、塩素系ガス、臭素系ガスのいずれかを主体とするドライエッチングで基板にパターンを形成すれば、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、例えばレジスト上層膜が珪素を含有するものといった多層レジストプロセス用、特に2層レジストプロセス用のレジスト下層膜材料であって、特に短波長の露光に対して、優れた反射防止膜として機能し、すなわちポリヒドロキシスチレン、クレゾールノボラック、ナフトールノボラックなどよりも透明性が高く、最適なn値（屈折率）、k値（消光係数）を有し、しかも基板加工におけるエッチング耐性に優れたレジスト下層膜材料を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

以下、本発明を実施するための最良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。

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、アセナフチレン類の繰り返し単位と、置換又は非置換のヒドロキシ基を有する繰り返し単位とを共重合してなる重合体が、例えば波長193nmといった短波長の露光において、最適なn値、k値を有し、かつエッチング耐性にも優れ、珪素含有2層レジストプロセスといった多層レジストプロセス用レジスト下層膜として有望な材料であることを見出し、本発明をなすに至った。

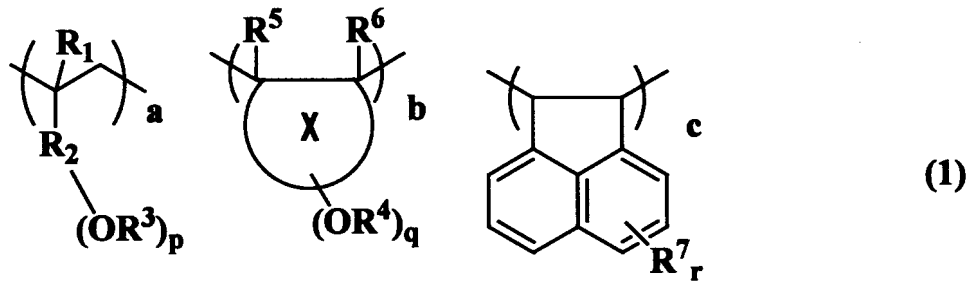
【0037】

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、アセナフチレン類の繰り返し単位と、置換又は非置換のヒドロキシ基を有する繰り返し単位とを共重合してなる重合体を含むものであることを特徴とする。

【0038】

そして、この場合、前記重合体が、下記一般式（1）で示される繰り返し単位を有するものであるのが好ましい。

【化 3】



(上記一般式(1)中、 R^1 は、水素原子又はメチル基である。 R^2 は、単結合、炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基のいずれかであり、エーテル、エステル、ラクトン、アミドのいずれかを有していてもよい。 R^3 、 R^4 は、それぞれ、水素原子又はグリシジル基である。 X は、インデン骨格を含む炭化水素、炭素数3～10のシクロオレフィン、マレイミドのいずれかの重合体を示し、エーテル、エステル、ラクトン、カルボン酸無水物のいずれかを有していてもよい。 R^5 、 R^6 は、それぞれ、水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基のいずれかである。 R^7 は、水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基のいずれかである。 p 、 q は、それぞれ1～4の整数である。 r は、0～4の整数である。 a 、 b 、 c は、それぞれ $0.5 \leq a + b + c \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 0.8$ 、 $0 \leq b \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq a + b \leq 0.8$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.8$ の範囲である。)

【0039】

このような本発明のレジスト下層膜材料から形成したレジスト下層膜は、珪素含有2層レジストプロセス、珪素含有中間層を有する3層レジストプロセスといった多層レジストプロセスに適用可能な新規なレジスト下層膜である。特に、波長193nmといった短波長での露光において膜厚200nm以上とした時に反射防止効果に優れ、かつ基板エッチングの条件におけるエッチング耐性に優れるものである。

【0040】

また、レジスト下層膜材料に、さらに有機溶剤、架橋剤、酸発生剤のうちいずれか一つ以上のもの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、基板等への塗布後にベーク等により、レジスト下層膜内での架橋反応を促進することができる。従って、このようなレジスト下層膜は、膜厚均一性が良く、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成分の拡散が少ないものとなる。

【0041】

ここで、本発明のレジスト下層膜材料に含まれる重合体中の繰り返し単位で、置換又は非置換のヒドロキシ基を有する繰り返し単位、特には一般式(1)で示される繰り返し単位 a 、 b としては、具体的には下記に例示することができる。

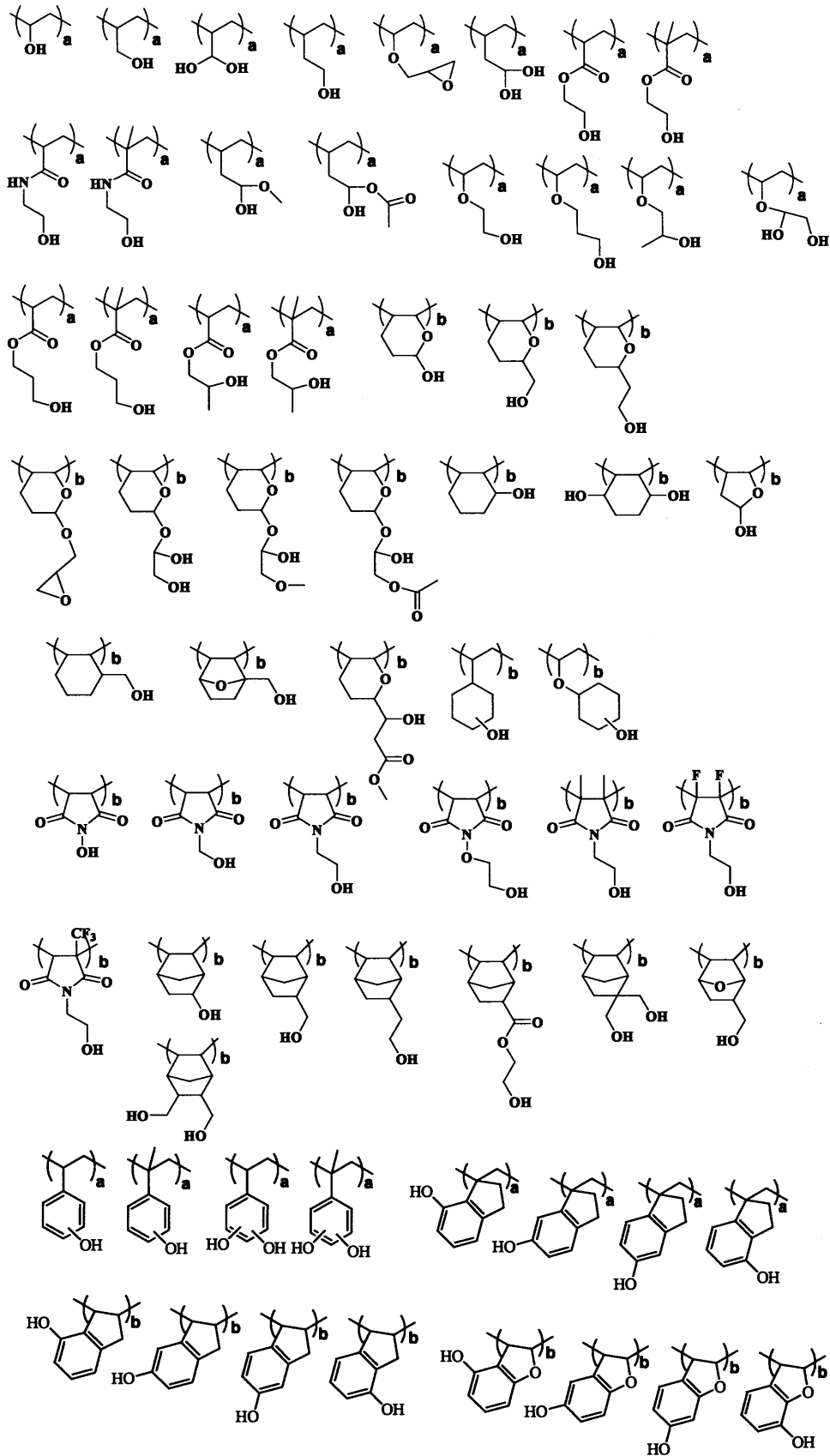
【0042】

10

20

30

【化 4】



【0043】

上記一般式(1)で示される繰返し単位a、bを得るためのモノマーは、エチレン不飽和結合を有するものであり、またヒドロキシ基は重合時にはアセチル基やホルミル基、ピバロイル基、アセタール基、トリメチルシリル基などで置換されていてもよい。

10

20

30

40

50

【0044】

本発明のレジスト下層膜材料は、アセナフチレン類の繰り返し単位と、置換又は非置換のヒドロキシ基を有する繰り返し単位とを共重合してなる重合体をベースとするが、他のモノマーと共重合したものを用いることもできる。共重合可能なモノマーとしては、スチレン、インデン、インドール、メチレンインダン、(メタ)アクリル誘導体、ノルボルナジエン誘導体、ノルボルネン誘導体、無水マレイン酸、マレイミド誘導体、ビニルナフタレン誘導体、ビニルアントラセン誘導体、ビニルエーテル誘導体、アリルエーテル誘導体、(メタ)アクリロニトリル、ビニルピロリドン、テトラフルオロエチレンなどが挙げられ、これらのものを加えた3元以上の共重合体であっても構わない。

【0045】

これら本発明のレジスト下層膜材料に含まれる重合体を合成するには、1つの方法としてはアセナフチレンとヒドロキシ基を有するモノマーを有機溶剤中、ラジカル開始剤あるいはカチオン重合開始剤を加え加熱重合を行う。ヒドロキシ基を含むモノマーのヒドロキシ基をアセチル基で置換させておき、得られた高分子化合物を有機溶剤中アルカリ加水分解を行い、アセチル基を脱保護することもできる。また、アセナフチレンとグリシジルエーテル基を有するモノマーと共重合した後、加水分解によってエポキシ環を開環させてアルコールにすることもできる。重合時に使用する有機溶剤としてはトルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン等が例示できる。ラジカル重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が例示でき、好ましくは50℃から80℃に加熱して重合できる。カチオン重合開始剤としては、硫酸、リン酸、塩酸、硝酸、次亜塩素酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、カンファースルホン酸、トシル酸などの酸、BF₃、AlCl₃、TiCl₄、SnCl₄などのフリーデルクラフツ触媒のほか、I₂、(C₆H₅)₃CClのようにカチオンを生成しやすい物質が使用される。

【0046】

反応時間としては2~100時間、好ましくは5~20時間である。アルカリ加水分解時の塩基としては、アンモニア水、トリエチルアミン等が使用できる。また反応温度としては-20~100℃、好ましくは0~60℃であり、反応時間としては0.2~100時間、好ましくは0.5~20時間である。

【0047】

質量平均分子量は1,500~200,000の範囲が好ましく、より好ましくは2,000~100,000の範囲である。分子量分布は特に制限がなく、分画によって低分子体及び高分子体を除去し、分散度を小さくすることも可能であり、分子量、分散度が異なる2つ以上の一般式(1)の重合体の混合、あるいは組成比の異なる2種以上の一般式(1)の重合体を混合してもかまわない。

【0048】

本発明のレジスト下層膜材料に含まれる重合体、特に一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体の波長193nmにおける透明性を更に向上させるために、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、より好ましくは60モル%以下である。

【0049】

本発明のレジスト下層膜材料用のベース樹脂は、アセナフチレン類の繰り返し単位と、置換又は非置換のヒドロキシ基を有する繰り返し単位とを共重合してなる重合体を含むことを特徴とするが、前述の反射防止膜材料として挙げられている従来のポリマーとブレンドすることもできる。ポリアセナフチレンのガラス転移点は150℃以上であり、このものの単独ではビアホールなどの深いホールの埋め込み特性が劣る場合がある。ホールをボイドを発生させずに埋め込むためには、ガラス転移点の低いポリマーを用い、架橋温度よりも低い温度で熱フローさせながらホールの底にまで樹脂を埋め込む手法がとられる(例え

ば、特開2000-294504号公報参照。)。ガラス転移点の低いポリマー、特にガラス転移点が180℃以下、とりわけ100～170℃のポリマー、例えばアクリル誘導体、ビニルアルコール、ビニルエーテル類、アリルエーテル類、スチレン誘導体、アリルベンゼン誘導体、エチレン、プロピレン、ブタジエンなどのオレフィン類から選ばれる1種あるいは2種以上の共重合ポリマー、メタセシス開環重合などによるポリマーとブレンドすることによってガラス転移点を低下させ、ビアホールの埋め込み特性を向上させることができる。

【0050】

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、レジスト上層膜への低分子成分の拡散がないことが挙げられる（例えば、「Proc. SPIE Vol. 2195, p 225-229 (1994)」参照。）。これらを防止するために、一般的にレジスト下層膜をスピコート法などで基板に形成後、バークで熱架橋するという方法がとられている。そのため、レジスト下層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ようにしてもよい。

10

【0051】

本発明で使用可能な架橋剤の具体例を列举すると、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、イソシアネート化合物、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等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ド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。

20

【0052】

前記架橋剤の具体例のうち、さらに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例示される。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、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1～6個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物が挙げられる。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、又はその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～4個がアシロキシメチル化した化合物又はその混合物が挙げられる。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又はその混合物、テトラメトキシエチルウレアなどが挙げられる。

30

40

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'-オキシビスアジドが挙げられる。

【0053】

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、

50

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、ヘキサジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサ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。

【0054】

本発明のレジスト下層膜材料に含まれる重合体、例えば一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重合体のヒドロキシ基がグリシジル基で置換されている場合は、ヒドロキシ基を含む化合物の添加が有効である。特に分子内に2個以上のヒドロキシ基を含む化合物が好ましい。ヒドロキシ基を含む化合物としては、例えば、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^{2,6}]-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トリスフェノール、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'''-(1, 2-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-フルオロフェニル)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[

10

20

30

40

50

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が挙げられる。

【0055】

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5～50部が好ましく、特に10～40部が好ましい。5部未満であるとレジストとミキシングを起こす場合があり、50部を超えると反

10

【0056】

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。

【0057】

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(P1a-1)、(P1a-2)、(P1a-3)又は(P1b)のオニウム塩、

ii.) 下記一般式(P2)のジアゾメタン誘導体、

iii.) 下記一般式(P3)のグリオキシム誘導体、

iv.) 下記一般式(P4)のビススルホン誘導体、

v.) 下記一般式(P5)のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、

vi.) β-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

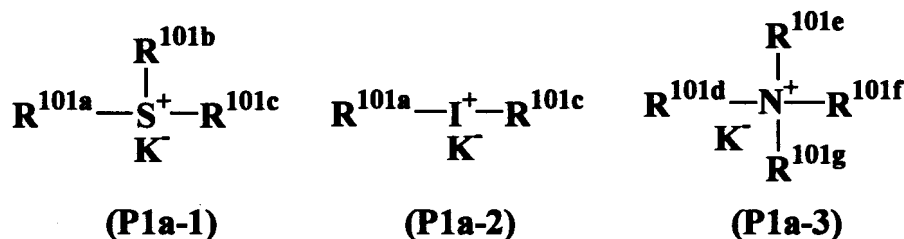
等が挙げられる。

20

【0058】

【化5】

30



(上記式中、R^{101a}、R^{101b}、R^{101c}はそれぞれ炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数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、又は図中の窒素原子を環の中に有する複素芳香族環を示す。)

40

【0059】

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

50

も異なっているが、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が挙げられる。

【0060】

また、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、1*H*-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

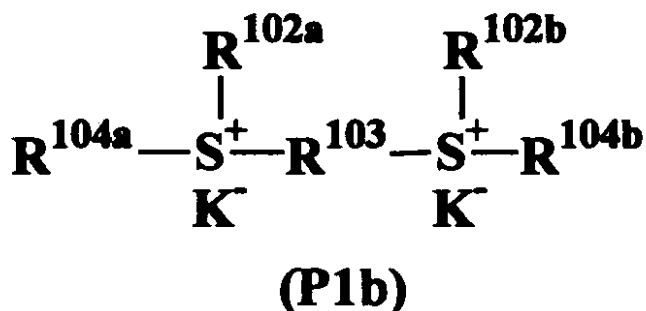
れる。

【0061】

(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。

【0062】

【化6】



10

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

20

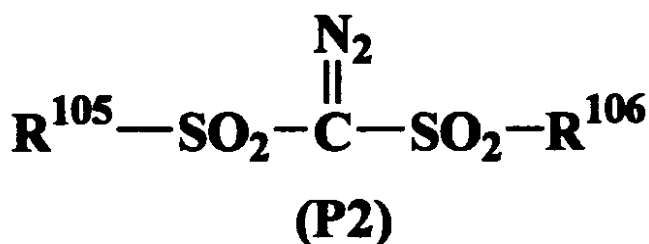
【0063】

上記 R^{102a} 、 R^{102b} のアルキル基として具体的には、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。 R^{103} 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、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-シクロヘキサンジメチレン基等が挙げられる。 R^{104a} 、 R^{104b} の2-オキソアルキル基としては、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。 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ことができる。

30

【0064】

【化7】



40

(式中、 R^{105} 、 R^{106} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は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。)

【0065】

R^{105} 、 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、*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

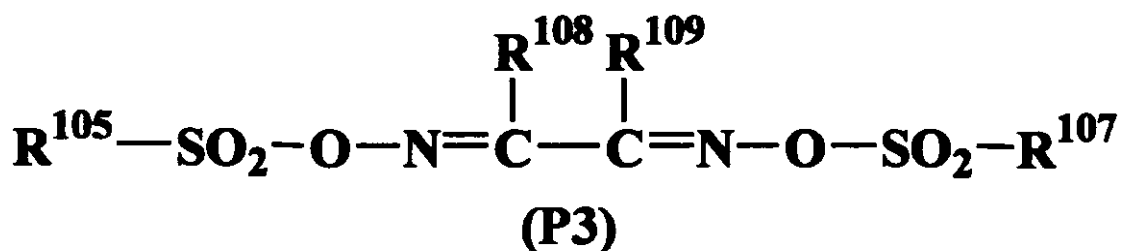
50

プチル基、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。アリー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。ハロゲン化アリー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

【0066】

【化8】



20

(式中、 R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は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。 R^{108} 、 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、 R^{108} 、 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。 R^{105} は(P2)式のものと同様である。)

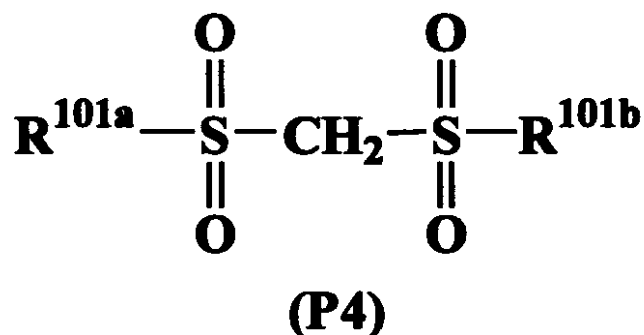
【0067】

R^{107} 、 R^{108} 、 R^{109} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{105} 、 R^{106} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{108} 、 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。

30

【0068】

【化9】

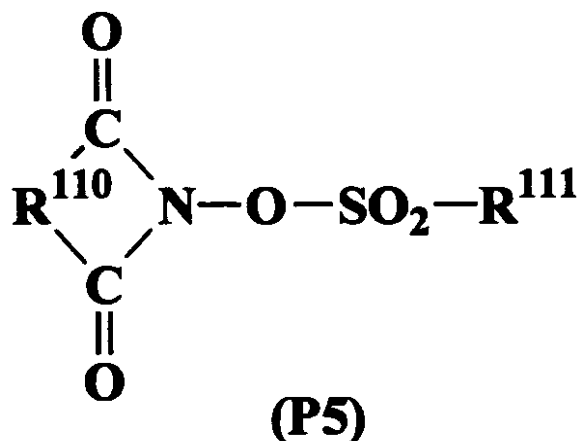


40

(式中、 R^{101a} 、 R^{101b} は前記と同様である。)

【0069】

【化 10】



10

(式中、 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。 R^{111} は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は置換のアルキル基、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。)

20

【0070】

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、イソブテニル基、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。

30

40

【0071】

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。

【0072】

50

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。

【0073】

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。

【0074】

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)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(p -トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(p -トルエンスルホニル)- α -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)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n -ブタンスル

ホニル) - α - ジフェニルグリオキシム、ビス - O - (n - ブタンスルホニル) - α - 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 - ペンタンジオリオキシム、ビス - O - (メタンスルホニル) - α - 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) - α - 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) - α - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (tert - ブタンスルホニル) - α - 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) - α - 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) - α - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (ベンゼンスルホニル) - α - 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) - α - 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) - α - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (キシレンスルホニル) - α - ジメチルグリオキシム、ビス - O - (カンファースルホニル) - α - 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。

【0075】

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ことができる。

【0076】

β - 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 β - ケトスルホン誘導体を挙げることができる。

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ことができる。

【0077】

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ことができる。

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ことができる。

【0078】

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ステル、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ステル、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 - フェ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。

10

【0079】

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-オキシシクロヘキシル)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-オキシシクロヘキシル)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、

20

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)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -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、

30

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が好ましく用いられる。

【0080】

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。

【0081】

40

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0.1~50部、より好ましくは0.5~40部である。0.1部より少ないと酸発生量が少なく、架橋反応が不十分な場合があり、50部を超えると上層レジストへ酸が移動することによるミキシング現象が起こる場合がある。

【0082】

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。

塩基性化合物は、保存中等に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。

【0083】

50

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、スルホン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。

【0084】

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、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、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、トリヘプチルアミン、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。

【0085】

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。

【0086】

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、2*H*-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、ブトキシピリジン、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。

10

【0087】

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、トリイソ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、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。

20

30

【0088】

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。

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。

【0089】

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部より少ないと配合効果が少なく、2部を超えると熱で発生した酸を全てトラップして架橋しなくなる場合がある。

40

【0090】

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、前記のベースポリマー、酸発生剤、架橋剤、その他添加剤等が溶解するものであれば特に制限はない。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

50

、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。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及びこれらの混合溶剤が好ましく使用される。

【0091】

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。

【0092】

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、該下層膜の上にフォトレジスト組成物のレジスト上層膜を形成して、多層レジスト膜とし、該多層レジスト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下層膜をエッチングし、さらにパターンが形成された多層レジスト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。

【0093】

以下、図4を参照して、本発明のパターン形成方法について説明する。

先ず、レジスト下層膜12は、通常フォトレジスト膜の形成法と同様にスピンコート法などで基板11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12を形成した後、有機溶剤を蒸発させ、レジスト上層膜13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12の厚さは適宜選定されるが、100～20,000nm、特に150～15,000nmとすることが好ましい。レジスト下層膜12を形成した後、その上にレジスト上層膜13を形成する(図4(a)参照)。

【0094】

この場合、このレジスト上層膜13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。酸素ガスエッチング耐性等の点から、ベースポリマーとしてポリシルセスキオキサン誘導体又はビニルシラン誘導体等の珪素原子含有ポリマーを使用し、更に有機溶剤、酸発生剤、必要により塩基性化合物等を含むポジ型等のフォトレジスト組成物が使用される。なお、珪素原子含有ポリマーとしては、この種のレジスト組成物に用いられる公知のポリマーを使用することができる。

【0095】

上記フォトレジスト組成物によりレジスト上層膜13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、スピンコート法などが好ましく用いられる。レジスト上層膜13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。

その後、常法に従い、多層レジスト膜のパターン回路領域の露光を行い、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(図4(b)参照)。

なお、レジスト上層膜13の厚さは特に制限されないが、30～500nm、特に50～400nmが好ましい。

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

10

20

30

40

50

あるいは窒素ブロー等によって乾燥される。

【0096】

次に、レジストパターンが形成されたレジスト上層膜13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などで、レジスト下層膜12のエッチングを行う（図4（c）参照）。このエッチングは常法によって行うことができる。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、CO₂、NH₃、SO₂、N₂、NO₂ガスを加えることも可能である。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。

【0097】

次の基板11のエッチングも、常法によって行うことができ、例えば基板がSiO₂、SiN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4（d）参照）。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。この時、レジスト上層膜は必要に応じ、除去した後に基板のエッチングをしても良いし、レジスト上層膜をそのまま残して基板のエッチングを行うこともできる。

【0098】

なお、図4に示すように、基板11は、被加工層11aとベース層11bとで構成されても良い。基板11のベース層11b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（a-Si）、p-Si、SiO₂、SiN、SiON、W、TiN、Al等で被加工層11aと異なる材質のものが用いられても良い。被加工層11aとしては、Si、SiO₂、SiON、SiN、p-Si、a-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50～10,000nm、特に100～5,000nm厚さに形成し得る。

【実施例】

【0099】

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より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。

（合成例1）

200mLのフラスコにアセナフチレンを15.2g、N-ヒドロキシエチルマレイミドを14.1g、溶媒としてテトラヒドロフランを15g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）を2.5g加え、55℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液にアセトン5mLを加えて希釈後、イソプロピルアルコール2L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、40℃で減圧乾燥し、白色重合体21gを得た。

【0100】

得られた重合体を¹³C、¹H-NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

アセナフチレン：N-ヒドロキシエチルマレイミド＝50：50

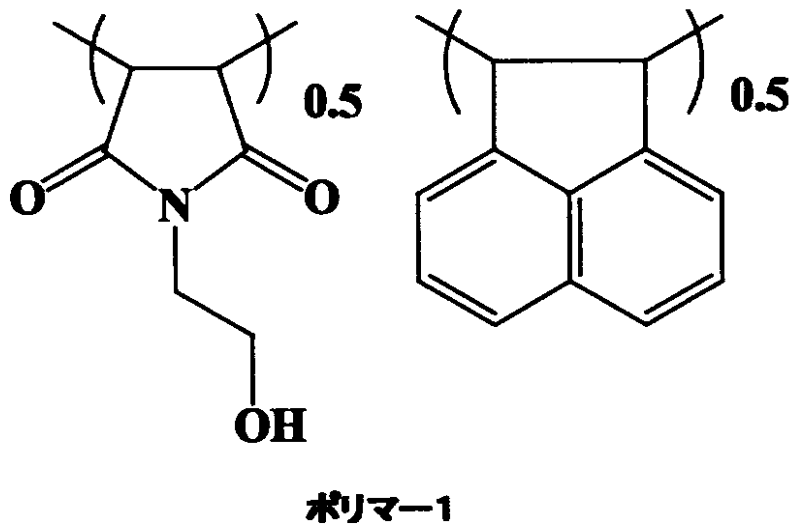
質量平均分子量（Mw）＝9800

分子量分布（Mw/Mn）＝1.79

この重合体をポリマー1とする。

【0101】

【化 1 1】



10

【0 1 0 2】

(合成例 2)

200 mL のフラスコにアセナフチレンを 15.2 g、酢酸アリルを 4.5 g、溶媒としてテトラヒドロフランを 15 g 添加した。重合開始剤として濃硫酸を 1 g 加え、60℃まで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液に、トリエチルアミン 30 g、水 10 g を加え、60℃で 2 時間、脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン 0.5 L に溶解し、上記と同様の沈殿、濾過、乾燥を行い、白色重合体 14 g を得た。

20

【0 1 0 3】

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

アセナフチレン：アリルアルコール = 66 : 34

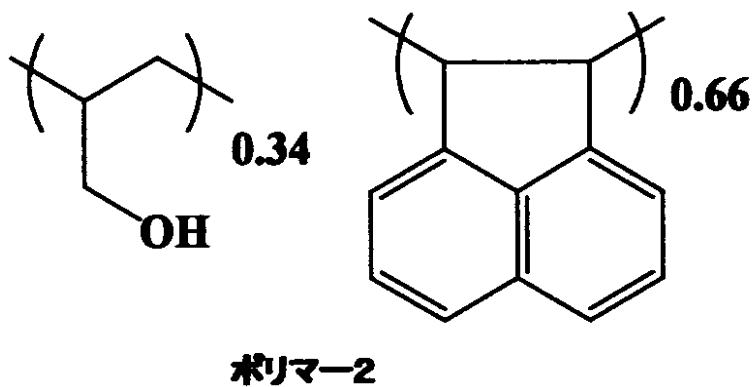
30

質量平均分子量 (M_w) = 8500分子量分布 (M_w/M_n) = 1.98

この重合体をポリマー 2 とする。

【0 1 0 4】

【化 1 2】



40

【0 1 0 5】

(合成例 3)

50

200 mL のフラスコにアセナフチレンを 15.2 g、3,4-ジヒドロ-2-アセトキシエチル-2H-ピランを 11.5 g、溶媒としてテトラヒドロフランを 15 g 添加した。重合開始剤として濃硫酸を 1 g 加え、60℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液に、トリエチルアミン 30 g、水 10 g を加え、脱保護反応を行い、酢酸を用いて中和した。反応溶液を濃縮後、アセトン 0.5 L に溶解し、上記と同様の沈殿、濾過、乾燥を行い、白色重合体 16 g を得た。

【0106】

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

アセナフチレン：3,4-ジヒドロ-2-ヒドロキシエチル-2H-ピラン
= 62 : 38

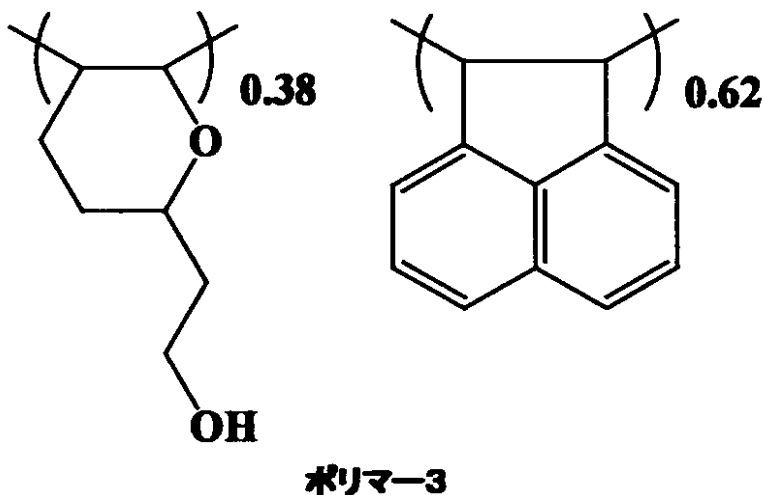
質量平均分子量 (M_w) = 6700

分子量分布 (M_w/M_n) = 1.58

この重合体をポリマー 3 とする。

【0107】

【化13】



【0108】

(合成例 4)

200 mL のフラスコにアセナフチレンを 15.2 g、4-ヒドロキシスチレンを 3.3 g、溶媒として 1,2-ジクロロエタンを 60 g 添加した。重合開始剤としてトリフルオロホウ素を 1 g 加え、60℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液に、メタノール 1 L、水 500 g を加え重合物を沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、乾燥を行い、白色重合体 12 g を得た。

【0109】

得られた重合体を ^{13}C 、 ^1H -NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

アセナフチレン：4-ヒドロキシスチレン
= 75 : 25

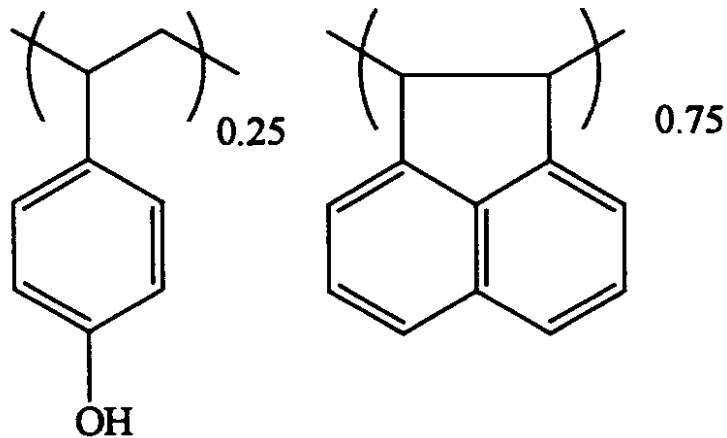
質量平均分子量 (M_w) = 8800

分子量分布 (M_w/M_n) = 1.82

この重合体をポリマー 4 とする。

【0110】

【化 1 4】



10

ポリマー4

【0 1 1 1】

(比較合成例 1)

500 mL のフラスコに 4-ヒドロキシスチレンを 40 g、2-メタクリル酸-1-アダマンタンを 160 g、溶媒としてトルエンを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 -70°C まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN を 4.1 g 加え、 80°C まで昇温後、24 時間反応させた。この反応溶液を 1/2 まで濃縮し、メタノール 300 mL、水 50 mL の混合溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過後、 60°C で減圧乾燥し、白色重合体 188 g を得た。

20

【0 1 1 2】

得られた重合体を $^1\text{H-NMR}$ 、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

4-ヒドロキシスチレン：2-メタクリル酸-1-アダマンタン

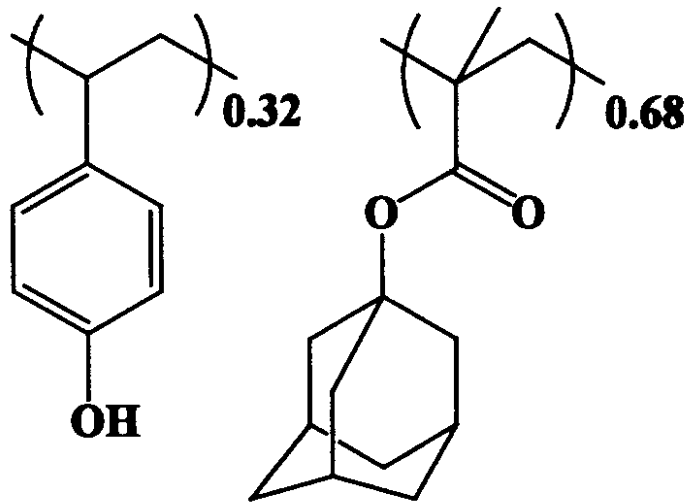
 $= 0.32 : 0.68$ 質量平均分子量 (M_w) = 10900分子量分布 (M_w/M_n) = 1.77

この重合体を比較ポリマー 1 とする。

30

【0 1 1 3】

【化 1 5】



10

比較ポリマー1

【0 1 1 4】

(実施例、比較例)

20

[レジスト下層膜材料の調製]

上記ポリマー1～4で示される樹脂、比較ポリマー1で示される樹脂、下記AG1、2で示される酸発生剤、下記CR1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1～5、比較例1）をそれぞれ調製した。

【0 1 1 5】

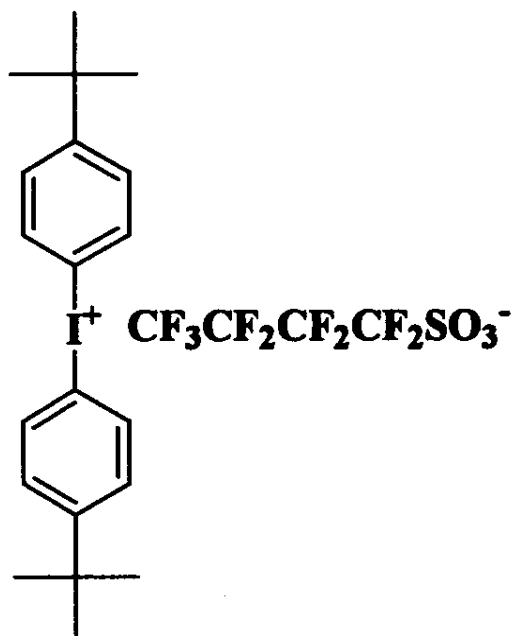
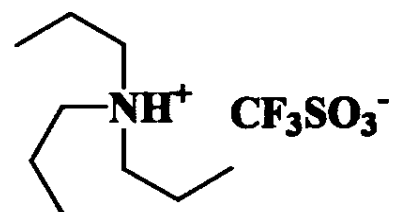
ポリマー1～4： 合成例1～4より

比較ポリマー1： 比較合成例1より

酸発生剤： AG1、AG2（下記構造式参照）

30

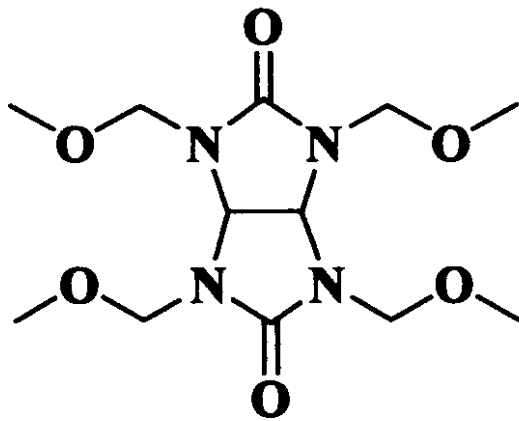
【化 1 6】

**AG1****AG2**

40

50

架橋剤： CR 1
【化 1 7】



CR1

有機溶剤： PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）、
PGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）

【0116】

このようにして調製したレジスト下層膜材料（実施例1～5、比較例1）の溶液をシリコン基板上に塗布して、200℃で60秒間バークしてそれぞれ膜厚500nmのレジスト下層膜を形成した。

レジスト下層膜の形成後、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における屈折率（n，k）を求め、その結果を表1に示した。

【0117】

【表1】

	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)	波長193nmにおける 屈折率	
					n 値	k 値
実施例1	ポリマー1 (28.0)	CR1 (4)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.62	0.19
実施例2	ポリマー2 (28.0)	CR1 (4)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.58	0.16
実施例3	ポリマー3 (28.0)	CR1 (4)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.62	0.17
実施例4	ポリマー1 (30.0)	CR1 (4)	AG2 (1)	PGMEA (70) PGME (30)	1.62	0.19
実施例5	ポリマー4 (26.0)	CR1 (4)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.45	0.28
比較例1	比較ポリマー1 (22.0)	CR1 (4)	AG1 (1)	PGMEA (100)	1.70	0.22

【0118】

表1に示されるように、実施例1～5では、レジスト下層膜の屈折率のn値が1.5～1.9、k値が0.13～0.4の範囲であり、特に200nm以上の膜厚で十分な反射防止効果を発揮できるだけの最適な屈折率（n）と消光係数（k）を有することが判る。

【0119】

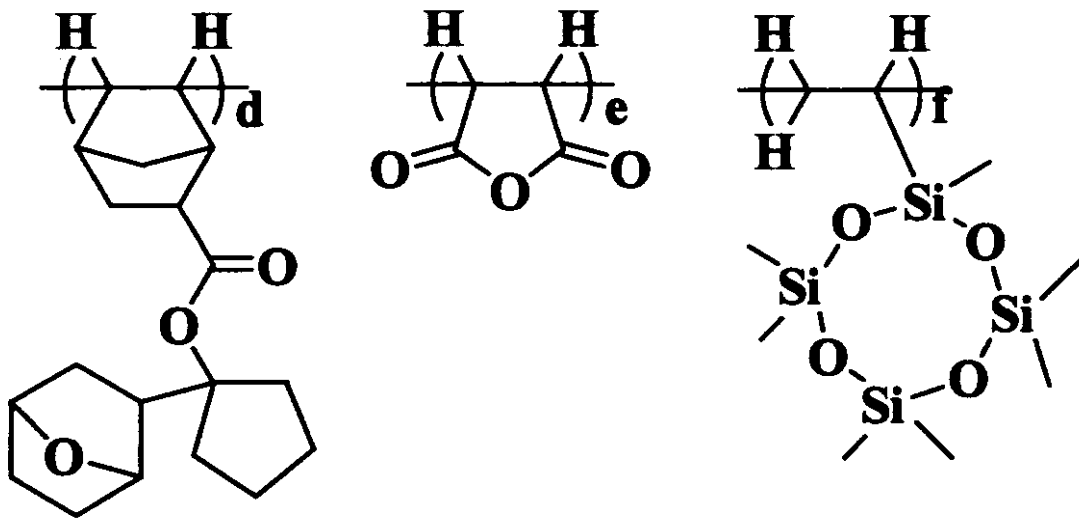
〔レジスト上層膜材料の調製〕

レジスト上層膜のベース樹脂として下記重合体（ArF珪素含有ポリマー1，2）を準

備した。

【0120】

【化18】



ArF珪素含有ポリマー1

【0121】

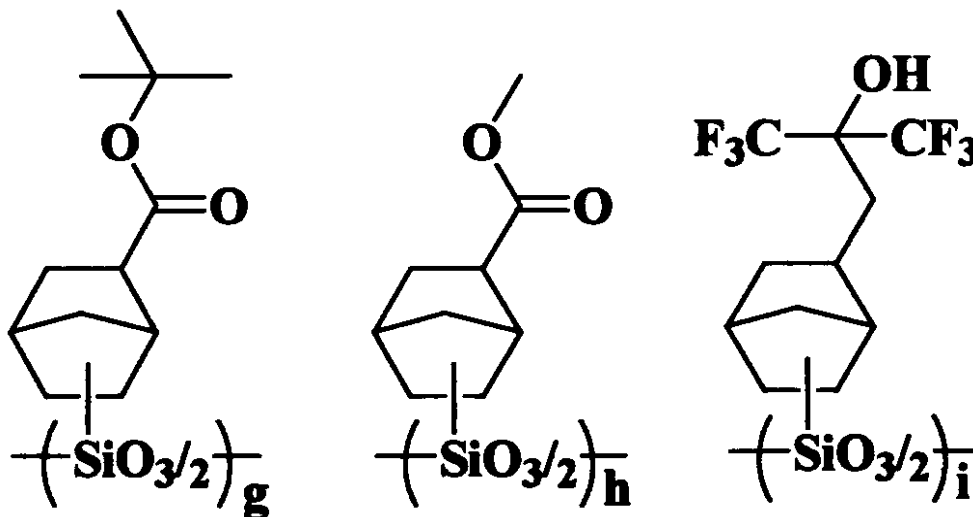
ArF珪素含有ポリマー1は、上に示される繰り返し単位d、e、fからなる重合体である。この重合体の共重合組成比及び質量平均分子量(Mw)を以下に示す。

共重合組成比 d : e : f = 0.4 : 0.5 : 0.1

質量平均分子量(Mw) = 8,800

【0122】

【化19】



ArF珪素含有ポリマー2

【0123】

ArF珪素含有ポリマー2は、上に示される繰り返し単位g、h、iからなる重合体である。この重合体の共重合組成比及び質量平均分子量(Mw)を以下に示す。

共重合組成比 g : h : i = 0.3 : 0.5 : 0.2

質量平均分子量(Mw) = 3,500

【0124】

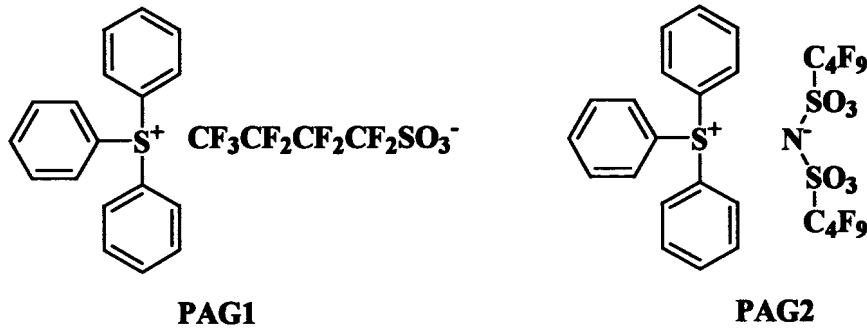
上記準備した重合体（ArF珪素含有ポリマー1、2）、酸発生剤PAG1、2、塩基添加剤AACN、有機溶剤からなるレジスト上層膜材料1、2の溶液をそれぞれ調製した。

【0125】

表2中の各組成は次の通りである。

酸発生剤： PAG1、PAG2（下記構造式参照）

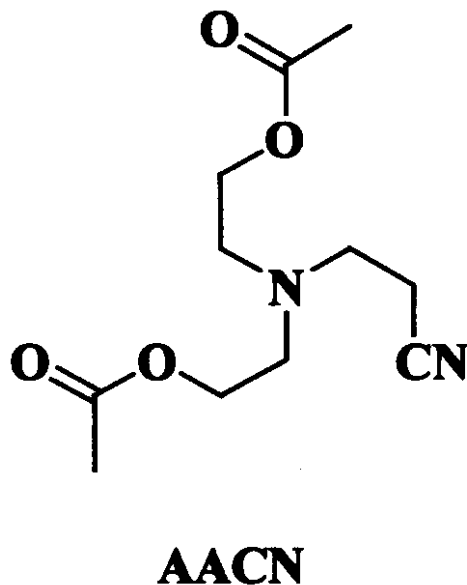
【化20】



10

塩基添加剤： AACN（下記構造式参照）

【化21】



20

30

有機溶剤： PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）

【0126】

【表2】

	重合体 (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基添加剤 (質量部)	有機溶剤 (質量部)
レジスト 上層膜材料1	ArF珪素含有ポリマー1 (100)	PAG1 (2.2)	AACN (0.3)	PGMEA (1,200)
レジスト 上層膜材料2	ArF珪素含有ポリマー2 (100)	PAG2 (3.2)	AACN (0.5)	PGMEA (800)

40

【0127】

[パターン形状の観察、エッチング耐性試験]

(1) パターン形状の観察

1) レジストパターン形状の観察

50

上記調製したレジスト下層膜材料（実施例 1～5，比較例 1）の溶液を膜厚 300 nm の SiO_2 を有する基板上に塗布して、200℃で60秒間ベークして膜厚 500 nm のレジスト下層膜を形成した。

【0128】

次に、上記調製したレジスト上層膜材料 1，2 の溶液を、表 3 に示される組合せで上記レジスト下層膜上に塗布して、110℃で60秒間ベークし、膜厚 200 nm の珪素含有レジスト上層膜を形成した。

【0129】

次いで、ArF 露光装置（ニコン社製；S305B、NA0.68、 σ 0.85、2/3 輪体照明、Cr マスク）で露光し、110℃で90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、0.12 μm L/S（ラインアンドスペース）の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形状（珪素含有レジスト上層膜の断面形状）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。

【0130】

その結果、実施例 1～5 のレジスト下層膜材料を用いた場合では、レジスト下層膜付近で裾引きやアンダーカット、インターミキシング現象が起きておらず、矩形のパターンが得られていることを確認した。

【0131】

2) 酸素ガスを主体とするドライエッチング後のレジスト下層膜の断面形状の観察

次に、上記 ArF 露光と現像後に得られた 0.12 μm L/S のレジストパターンを形成した珪素含有レジスト上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を行い、レジスト下層膜にパターンを転写した。

【0132】

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)
RF パワー	600 W
Ar ガス流量	40 sccm
O ₂ ガス流量	60 sccm
ギャップ	9 mm
時間	20 sec

【0133】

上記酸素ガスを主体とするドライエッチング後のパターン形状（レジスト下層膜の断面形状）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 に合せて示す。その結果、実施例 1～5 のレジスト下層膜材料を用いた場合では、レジスト下層膜の断面形状は垂直形状であることが確認された。

【0134】

3) CHF_3/CF_4 系ガスでのエッチング後のレジスト下層膜の断面形状の観察

次に、上記酸素ガスを主体とするドライエッチング後、パターンが形成されたレジスト下層膜をマスクにして CHF_3/CF_4 系ガスでのエッチングを行い、 SiO_2 基板を加工した。

【0135】

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_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

【0136】

基板加工の CHF_3/CF_4 系ガスでのエッチング後のパターンの断面形状（レジスト下層膜の断面形状）を、日立製作所製電子顕微鏡（S-4700）にて観察し、その結果を表3にまとめた。その結果、実施例1～5のレジスト下層膜材料を用いた場合には、基板加工エッチング後のレジスト下層膜の断面形状も垂直形状であり、良好であることが認められた。

【0137】

【表3】

レジスト下層膜材料	レジスト上層膜材料	現像後レジストパターン形状	酸素ガスエッチング後レジスト下層膜断面形状	CHF_3/CF_4 ガスエッチング後レジスト下層膜断面形状
実施例1	レジスト上層膜材料1	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例2	レジスト上層膜材料1	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例3	レジスト上層膜材料1	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例4	レジスト上層膜材料1	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例5	レジスト上層膜材料1	垂直形状	垂直形状	垂直形状
実施例1	レジスト上層膜材料2	垂直形状	垂直形状	垂直形状
比較例1	レジスト上層膜材料1	垂直形状	垂直形状	テーパー形状

10

20

【0138】

(2) ドライエッチング耐性試験

ドライエッチング耐性試験では、上記調製したレジスト下層膜材料（実施例1～5、比較例1）の溶液をシリコン基板上に塗布して、200℃で60秒間バークして膜厚500nmのレジスト下層膜を形成した。これを以下の2系統の条件で評価した。

【0139】

1) CHF_3/CF_4 系ガスでのエッチング耐性試験

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。

エッチング条件は上記と同様である。

この結果を表4に示す。

【0140】

【表4】

レジスト下層膜材料	CHF_3/CF_4 系ガスエッチング速度 (nm/min)
実施例1	115
実施例2	121
実施例3	112
実施例4	116
実施例5	95
比較例1	140

40

【0141】

2) Cl_2/BCl_3 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

50

後のレジスト下層膜の膜厚差を求めた。

【0142】

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 ₂ ガス流量	30 ml/min
BCl ₃ ガス流量	30 ml/min
CHF ₃ ガス流量	100 ml/min
O ₂ ガス流量	2 ml/min
時間	60 sec

10

この結果を表5に示す。

【0143】

【表5】

レジスト下層膜材料	Cl ₂ /BCl ₃ 系ガスエッチング速度 (nm/min)
実施例1	116
実施例2	128
実施例3	129
実施例4	118
実施例5	105
比較例1	144

20

【0144】

表4、5に示すように、CHF₃/CF₄ガス及びCl₂/BCl₃系ガスエッチングの速度もノボラック樹脂と同程度であり、比較例1のポリヒドロキシシスチレンアダマントアンクリレート共重合に比べるとエッチング速度が低く、高いエッチング耐性を有することが判る。

30

【0145】

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】

【0146】

【図1】反射防止膜の膜厚と反射率の関係を示すグラフである。

【図2】レジスト下層膜の消光係数kを0.3で固定し、屈折率n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。）。 40

【図3】レジスト下層膜の屈折率nを1.5で固定し、消光係数kを0.1～0.8の範囲で変化させた時の、レジスト下層膜の膜厚と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。）。 40

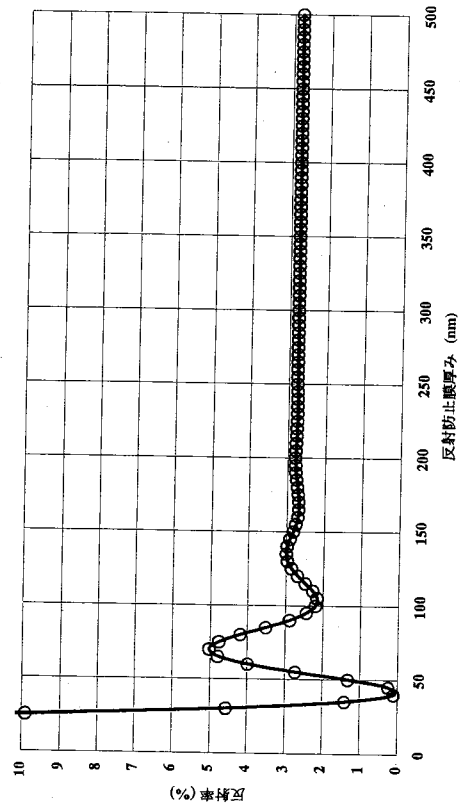
【図4】本発明のパターン形成方法の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

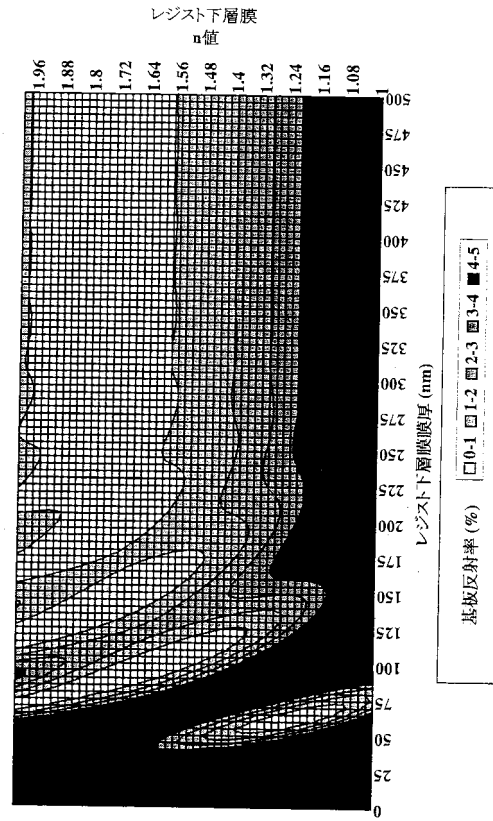
【0147】

11…基板、 11a…被加工層、 11b…ベース層、
12…レジスト下層膜、 13…レジスト上層膜。

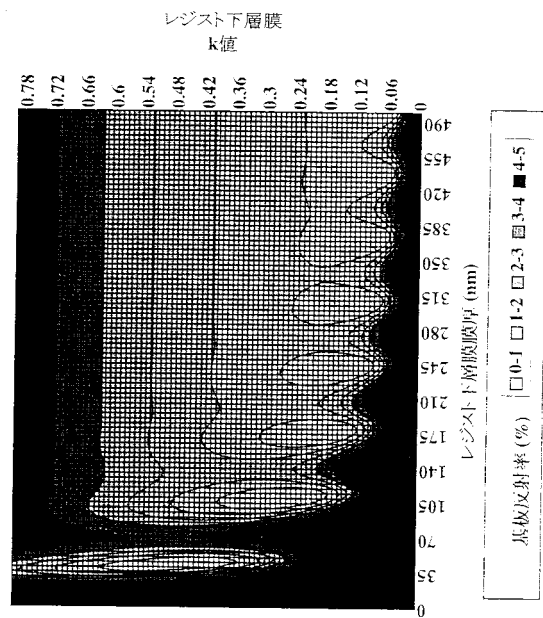
【図 1】



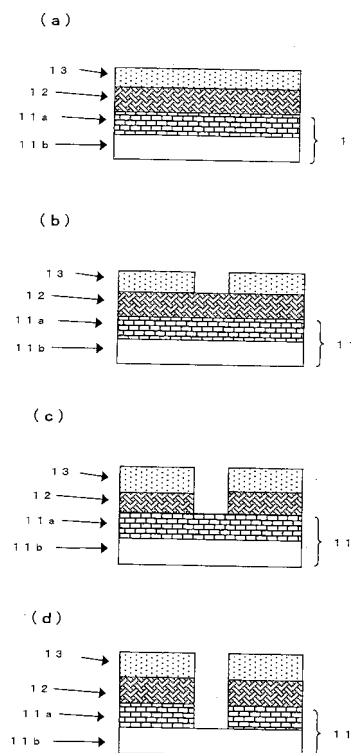
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-015532 (JP, A)
特開2003-149820 (JP, A)
特開2001-027810 (JP, A)
特開2004-168748 (JP, A)
特開2004-264710 (JP, A)
特開2005-084621 (JP, A)
特開2005-049810 (JP, A)
特開2002-244297 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/095
C08F 232/08
G03F 7/11
H01L 21/027