(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-3959
(P2017-3959A)
(43)公開日　平成29年1月5日(2017.1.5)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
G03F 7/11	(2006.01)	G03F	7/11	503	2H125
G03F 7/26	(2006.01)	G03F	7/26	511	2H196
C08F 220/44	(2006.01)	C08F	220/44		2H197
C08G 8/20	(2006.01)	C08G	8/20	Z	2H225
H01L 21/027	(2006.01)	H01L	21/30	573	4J033

審査請求 未請求　請求項の数 12　ＯＬ　（全 64 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2015-211779 (P2015-211779)
(22)出願日　平成27年10月28日 (2015.10.28)
(31)優先権主張番号　特願2015-114287 (P2015-114287)
(32)優先日　平成27年6月4日 (2015.6.4)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)

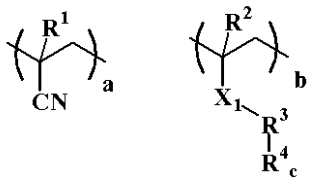
(71)出願人　000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目６番１号
(74)代理人　100102532
弁理士　好宮　幹夫
(72)発明者　畠山　潤
新潟県上越市頸城区西福島２８番地１　信越化学工業株式会社　新機能材料技術研究所内
(72)発明者　船津　顕之
新潟県上越市頸城区西福島２８番地１　信越化学工業株式会社　新機能材料技術研究所内

最終頁に続く

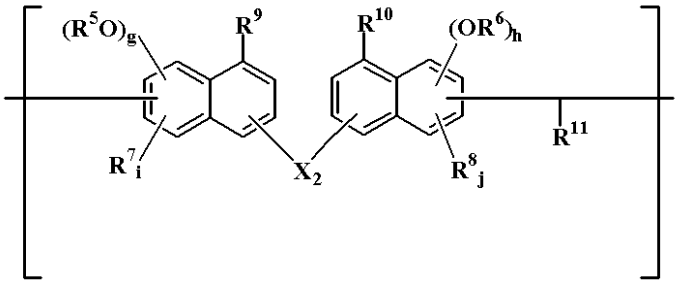
(54)【発明の名称】レジスト下層膜材料及びパターン形成方法

(57)【要約】　（修正有）
【課題】埋め込み特性が良好で、アウトガスの発生が少なく、かつドライエッチング耐性と耐熱性に優れたレジスト下層膜材料の提供。
【解決手段】少なくとも１個以上のフッ素原子を含む繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーと、特定の式で示されるノボラック樹脂及び特定の式で示されるビスナフトール誘導体のいずれか又は両方を含有するレジスト下層膜材料。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１）で示される少なくとも１個以上のフッ素原子を含む繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーと、下記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂及び下記一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体のいずれか又は両方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材料。
【化１】

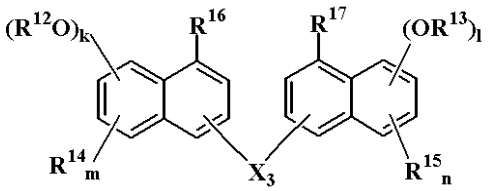


(1)



(2)

【化２】



(3)

（式中、R^1、R^2は水素原子、フッ素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基である。R^3は単結合、フェニレン基、又は炭素数１～１１のアルキレン基である。R^4はフッ素原子であるか、少なくとも１個以上のフッ素原子を有する炭素数１～１０の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基、又は炭素数６～１０のアリール基であり、これらがヒドロキシ基、アルコキシ基、アシル基、スルホキシド基、スルホン基、又はスルホンアミド基を有していてもよい。R^5、R^6、R^{12}、R^{13}は水素原子、酸不安定基、及びグリシジル基のいずれか、又は炭素数１～１０の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、アシル基、若しくはアルコキシカルボニル基である。R^7、R^8は水素原子、ヒドロキシ基、及び炭素数１～４のアルコキシ基のいずれか、又はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、エーテル基、若しくはスルフィド基を有していてもよい炭素数１～１０の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基、若しくは炭素数６～１０のアリール基である。R^{14}、R^{15}はR^7、R^8と同様の基又はハロゲン原子である。R^9、R^{10}、R^{16}、R^{17}は水素原子であるか、あるいはR^9とR^{10}、R^{16}とR^{17}が結合して形成されるエーテル結合である。R^{11}は水素原子、又はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、エーテル基、スルフィド基、クロロ基、若しくはニトロ基を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基、若しくは炭素数６～１０のアリール基である。X_1はフェニレン基、エーテル基、又はエステル基である。X_2、X_3は単結合であるか、あるいはヒドロキシ基、カルボキシル基、エーテル基、若しくはラクトン環を有していてもよい炭素数１～３８の直鎖状、分岐状、又は環状の２価炭化水素基である。X_2が２価炭化水素基の場合、R^9及びR^{10}はX_2中の炭素原子と結合して形成されるエーテル結合であってもよく、X_3が２価炭化水素基の場合、R^{16}及びR^{17}はX_3中の炭

素原子と結合して形成されるエーテル結合であってもよい。ａ及びｂは、０＜ａ≦１．０、０≦ｂ＜１．０であるが、R^1がフッ素原子を有さない場合は０＜ａ＜１．０、０＜ｂ＜１．０である。ｃは１≦ｃ≦６の整数であり、ｃが２以上の場合は、ｃの数だけR^4でR^3の水素原子が置換される。ｇ、ｈ、ｉ、ｊ、ｋ、ｌ、ｍ、及びｎは１又は２である。）

【請求項２】

前記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂が、フッ素原子を有さないアルデヒド誘導体とフッ素原子を有さない置換又は非置換のビスナフトール誘導体の縮合物であることを特徴とする請求項１に記載のレジスト下層膜材料。

【請求項３】

前記レジスト下層膜材料が、前記一般式（１）で示される繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーと、前記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と、前記一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体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材料。

【請求項４】

前記レジスト下層膜材料が、前記一般式（１）で示される繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーの１質量部に対して、前記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と前記一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体を合計５～１００質量部含有するものであることを特徴とする請求項３に記載のレジスト下層膜材料。

【請求項５】

前記レジスト下層膜材料が、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から請求項４のいずれか一項に記載のレジスト下層膜材料。

【請求項６】

前記レジスト下層膜材料が、更に酸発生剤及び／又は架橋剤を含有するものであることを特徴とする請求項１から請求項５のいずれか一項に記載のレジスト下層膜材料。

【請求項７】

リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、被加工基板上に請求項１から請求項６のいずれか一項に記載のレジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜上に珪素含有中間層膜材料を用いて珪素含有中間層膜を形成し、該珪素含有中間層膜上にレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成し、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珪素含有中間層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された珪素含有中間層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、更に、該パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして前記被加工基板にエッチングで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８】

リソグラフィーにより基板にパターンを形成する方法であって、被加工基板上に請求項１から請求項６のいずれか一項に記載のレジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜上に、珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素酸化窒化膜、珪素炭化膜、ポリシリコン膜、窒化チタン膜、酸化チタン膜、炭化チタン膜、酸化ジルコニウム膜、又は酸化ハフニウム膜から選ばれる無機ハードマスク中間層膜を形成し、該無機ハードマスク中間層膜上にレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成し、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無機ハードマスク中間層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された無機ハードマスク中間層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、更に、該パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして前記被加工基板にエッチングで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９】

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、被加工基板上に請求項１から請求項６のいずれか一項に記載のレジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜上に、珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素酸化窒化膜、珪素炭化膜、ポリシリコン膜、窒化チタン膜、酸化チタン膜、炭化チタン膜、酸化ジルコニウム膜、又は酸化ハフニウム膜から選ばれる無機ハードマスク中間層膜を形成し、該無機ハードマスク中間層膜上に有機反射防止膜を形成し、該有機反射防止膜上に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有機反射防止膜及び無機ハードマスク中間層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された無機ハードマスク中間層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、更に、該パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして前記被加工基板にエッチングで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１０】

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、被加工基板上に請求項１から請求項６のいずれか一項に記載のレジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜上に、珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素酸化窒化膜、珪素炭化膜、ポリシリコン膜、窒化チタン膜、酸化チタン膜、炭化チタン膜、酸化ジルコニウム膜、又は酸化ハフニウム膜から選ばれる無機ハードマスク中間層膜を形成し、該無機ハードマスク中間層膜上に炭化水素膜材料を用いて炭化水素膜をスピンコートで形成し、該炭化水素膜上に珪素含有中間層膜材料を用いて珪素含有中間層膜を形成し、該珪素含有中間層膜上に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５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珪素含有中間層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された珪素含有中間層膜をマスクにして前記炭化水素膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された前記炭化水素膜をエッチングマスクにして前記無機ハードマスク中間層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された前記無機ハードマスク中間層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、更に、該パターンが転写されたレジスト下層膜を、マスクにして前記被加工基板にエッチングで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１１】

前記無機ハードマスク中間層膜を、ＣＶＤ法、ＡＬＤ法、及びスパッタリング法のいずれかで形成することを特徴とする請求項７から請求項１０のいずれか一項に記載のパターン形成方法。

【請求項１２】

前記レジスト上層膜材料として、珪素原子を含有するポリマーを含まないものを用いて、かつ、前記珪素含有中間層膜又は前記無機ハードマスク中間層膜をマスクにして行う前記レジスト下層膜のエッチングを、酸素ガス又は水素ガスを含有するエッチングガスを用いて行うことを特徴とする請求項７から請求項１１のいずれか一項に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、半導体装置等の製造工程における微細加工に用いられるレジスト下層膜材料及びパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

近年、超微細かつ高密度なＦｉｎ－ＦＥＴ（フィン型電界効果トランジスタ）等の３次元ゲートや、銅配線のトレンチとビアを同時に形成するデュアルダマシンによって配線を

高密度に形成するために、リソグラフィーとエッチングを複数回繰り返す（ＬＥＬＥ：Ｌｉｔｈｏ－Ｅｔｃｈ－Ｌｉｔｈｏ－Ｅｔｃｈ）ダブルパターニングが行われており、高アスペクトかつ高密度な段差を埋め込むことのできる材料が必要になってきている。段差の埋め込みを行うことによって膜表面が平坦化され、リソグラフィーにおけるフォーカスレベリングが小さくて済み、フォーカスマージンが狭い場合においても十分なマージンを持ってパターニングすることが可能となる。

【０００３】

段差基板を平坦化する方法としては、スピンコートで行う方法が一般的である。アモルファスカーボン膜をＣＶＤ（化学蒸着）法で形成し、段差を埋め込むこともできるが、表面に凹凸が生じるために、ＣＭＰ（化学機械研磨）法で膜表面を削って平坦化する必要があり、プロセスコストが高いというデメリットがある。また、ＣＶＤ法によって形成されたアモルファスカーボン膜は、ピッチが５０ｎｍ以下の超微細な段差では、段差の底にボイドが生じ、埋め込むことができないという問題がある。ピッチが５０ｎｍ以下の超微細な段差は、低分子体を多く含有する材料をスピンコートすることよって埋め込みが可能となる。

【０００４】

液浸リソグラフィーによって、レジストとその下層に入射する露光時の光の角度が浅くなり、基板反射が増大している。基板反射を抑えるためにはレジストの下層の反射防止膜を多層膜にすることが効果的である。基板上に炭素密度の高い炭化水素膜（レジスト下層膜）、その上に珪素含有のレジスト中間層膜、その上にレジスト上層膜を形成した３層構造（トライレイヤー）は、炭化水素膜と珪素含有中間層膜の２層で基板反射を防止できるため、液浸リソグラフィーの適用に伴ってこの応用が急激に広がっている。

【０００５】

レジスト下層膜の機能としては、スピンコートによる埋め込み平坦化特性、基板をドライエッチングするときの高いドライエッチング耐性、高い反射防止効果を得るための最適な光学特性が求められる。

【０００６】

また、レジスト下層膜に高い耐熱性が必要となる場合もある。レジスト下層膜上にハードマスク層としてｐ－Ｓｉ、ＳｉＮ、ＳｉＯＮ、ＴｉＮ、ZrO_2、HfO_2等を形成する場合、これらの膜の形成温度が３００℃を超えるためである。

【０００７】

この様な高耐熱なレジスト下層膜材料としては、特許文献１に記載のビスナフトール化合物及びこのノボラック樹脂、特許文献２に記載のビスナフトールフルオレン及びこのノボラック樹脂、特許文献３に記載のナフトールフタレインのノボラック樹脂、特許文献４に記載のナフトフルオレセインのノボラック樹脂が例示できる。

【０００８】

また、レジスト下層膜を形成する際のベーク時に発生するアウトガスが問題になっている。アウトガス成分はホットプレートの天板に付着し、これがウェハー上に落下すると欠陥となる。段差基板の埋め込み特性を向上させるためには、レジスト下層膜材料としてモノマー成分（低分子量成分）を添加することが効果的であるが、モノマー成分の添加量を増やすと、高温ベーク中のアウトガス量が増大する。つまり、埋め込み特性向上とアウトガス低減がトレードオフの関係になっており、このトレードオフを打破できるレジスト下層膜材料が求められている。

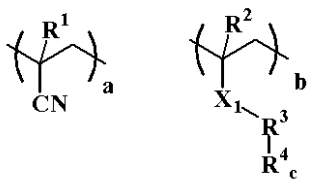
【先行技術文献】

【特許文献】

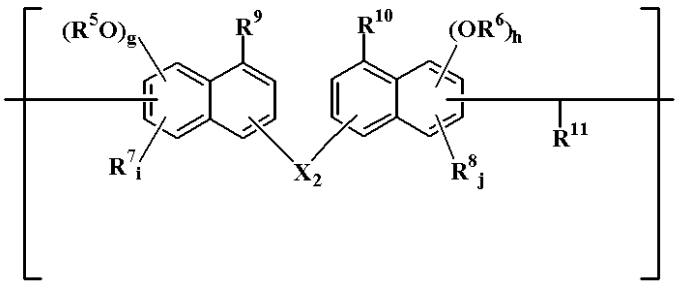
【０００９】

【特許文献１】特許４６５９６７８号公報
【特許文献２】特許５３３６３０６号公報
【特許文献３】特開２０１５－１８２２１号公報
【特許文献４】特開２０１５－１８２２３号公報

【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１０】
本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、埋め込み特性が良好で、アウトガスの発生が少なく、かつドライエッチング耐性と耐熱性に優れたレジスト下層膜材料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】
【００１１】
上記課題を解決するために、本発明では、下記一般式（１）で示される少なくとも１個以上のフッ素原子を含む繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーと、下記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂及び下記一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体のいずれか又は両方を含有するレジスト下層膜材料を提供する。
【化１】

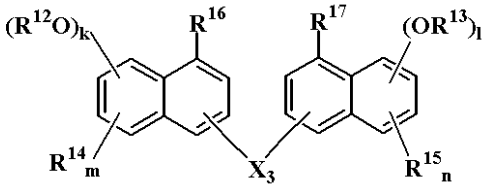


(1)



(2)

【化２】



(3)

（式中、R^1、R^2は水素原子、フッ素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基である。R^3は単結合、フェニレン基、又は炭素数１～１１のアルキレン基である。R^4はフッ素原子であるか、少なくとも１個以上のフッ素原子を有する炭素数１～１０の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基、又は炭素数６～１０のアリール基であり、これらがヒドロキシ基、アルコキシ基、アシル基、スルホキシド基、スルホン基、又はスルホンアミド基を有していてもよい。R^5、R^6、R^{12}、R^{13}は水素原子、酸不安定基、及びグリシジル基のいずれか、又は炭素数１～１０の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、アシル基、若しくはアルコキシカルボニル基である。R^7、R^8は水素原子、ヒドロキシ基、及び炭素数１～４のアルコキシ基のいずれか、又はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、エーテル基、若しくはスルフィド基を有していてもよい炭素数１～１０の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基、若しくは炭素数６～１０のアリール基である。R^{14}、R^{15}はR^7、R^8と同様の基又はハロゲン原子である。R^9、R^{10}、R^{16}、R^{17}は水素原子であるか、あるいはR^9とR^{10}、R^{16}とR^{17}が結合して形成されるエーテル結合である。R^{11}は水素原子、又はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、エーテル基、スルフィド基、クロロ基、若しくはニトロ基を有していてもよい炭素数１～６の

アルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基、若しくは炭素数６～１０のアリール基である。X_1はフェニレン基、エーテル基、又はエステル基である。X_2、X_3は単結合であるか、あるいはヒドロキシ基、カルボキシル基、エーテル基、若しくはラクトン環を有していてもよい炭素数１～３８の直鎖状、分岐状、又は環状の２価炭化水素基である。X_2が２価炭化水素基の場合、R^9及びR^{10}はX_2中の炭素原子と結合して形成されるエーテル結合であってもよく、X_3が２価炭化水素基の場合、R^{16}及びR^{17}はX_3中の炭素原子と結合して形成されるエーテル結合であってもよい。ａ及びｂは、０＜ａ≦１．０、０≦ｂ＜１．０であるが、R^1がフッ素原子を有さない場合は０＜ａ＜１．０、０＜ｂ＜１．０である。ｃは１≦ｃ≦６の整数であり、ｃが２以上の場合は、ｃの数だけR^4でR^3の水素原子が置換される。ｇ、ｈ、ｉ、ｊ、ｋ、ｌ、ｍ、及びｎは１又は２である。）

【００１２】

このようなレジスト下層膜材料であれば、埋め込み特性が良好であり、アウトガスの発生が少なく、かつドライエッチング耐性と耐熱性に優れたものとなる。

【００１３】

またこのとき、前記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂が、フッ素原子を有さないアルデヒド誘導体とフッ素原子を有さない置換又は非置換のビスナフトール誘導体の縮合物であることが好ましい。

【００１４】

本発明のレジスト下層膜材料に使用されるノボラック樹脂としては、このような縮合物を好適に用いることができる。

【００１５】

またこのとき、前記レジスト下層膜材料が、前記一般式（１）で示される繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーと、前記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と、前記一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体を含有するものであることが好ましい。

【００１６】

このように、一般式（１）で示される繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマー、一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂、一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体の３種をすべて含むものとすることで、埋め込み特性の向上と、アウトガスの低減を更にバランスよく達成することができる。

【００１７】

またこのとき、前記レジスト下層膜材料が、前記一般式（１）で示される繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーの１質量部に対して、前記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と前記一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体を合計５～１００質量部含有するものであることが好ましい。

【００１８】

このような比率であれば、埋め込み特性の向上と、アウトガスの低減を特にバランスよく達成することができる。

【００１９】

またこのとき、前記レジスト下層膜材料が、更に有機溶剤を含有するものであることが好ましい。

【００２０】

このようにすることで、レジスト下層膜材料の濃度や粘度を調節でき、また、相溶性を向上させることができる。

【００２１】

またこのとき、前記レジスト下層膜材料が、更に酸発生剤及び／又は架橋剤を含有するものであることが好ましい。

【００２２】

このようにすることで、レジスト下層膜材料の架橋硬化反応を促進させることができる

。

【００２３】

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、被加工基板上に上記レジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜上に珪素含有中間層膜材料を用いて珪素含有中間層膜を形成し、該珪素含有中間層膜上にレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成し、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珪素含有中間層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された珪素含有中間層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、更に、該パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして前記被加工基板にエッチングでパターンを形成するパターン形成方法を提供する。

【００２４】

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、被加工基板上に上記レジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜上に、珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素酸化窒化膜、珪素炭化膜、ポリシリコン膜、窒化チタン膜、酸化チタン膜、炭化チタン膜、酸化ジルコニウム膜、又は酸化ハフニウム膜から選ばれる無機ハードマスク中間層膜を形成し、該無機ハードマスク中間層膜上にレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成し、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無機ハードマスク中間層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された無機ハードマスク中間層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、更に、該パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして前記被加工基板にエッチングでパターンを形成するパターン形成方法を提供する。

【００２５】

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、被加工基板上に上記レジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜上に、珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素酸化窒化膜、珪素炭化膜、ポリシリコン膜、窒化チタン膜、酸化チタン膜、炭化チタン膜、酸化ジルコニウム膜、又は酸化ハフニウム膜から選ばれる無機ハードマスク中間層膜を形成し、該無機ハードマスク中間層膜上に有機反射防止膜を形成し、該有機反射防止膜上に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有機反射防止膜及び無機ハードマスク中間層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された無機ハードマスク中間層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、更に、該パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして前記被加工基板にエッチングでパターンを形成するパターン形成方法を提供する。

【００２６】

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、被加工基板上に上記レジスト下層膜材料を用いてレジスト下層膜を形成し、該レジスト下層膜上に、珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素酸化窒化膜、珪素炭化膜、ポリシリコン膜、窒化チタン膜、酸化チタン膜、炭化チタン膜、酸化ジルコニウム膜、又は酸化ハフニウム膜から選ばれる無機ハードマスク中間層膜を形成し、該無機ハードマスク中間層膜上に炭化水素膜材料を用いて炭化水素膜をスピンコートで形成し、該炭化水素膜上に珪素含有中間層膜材料を用いて珪素含有中間層膜を形成し、該珪素含有中間層膜上に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５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珪素含有中間層膜にエッチ

ングでパターンを転写し、該パターンが転写された珪素含有中間層膜をマスクにして前記炭化水素膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された前記炭化水素膜をエッチングマスクにして前記無機ハードマスク中間層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された前記無機ハードマスク中間層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、更に、該パターンが転写されたレジスト下層膜を、マスクにして前記被加工基板にエッチングでパターンを形成するパターン形成方法を提供する。

【００２７】

埋め込み特性が良好で、アウトガスの発生が少なく、かつドライエッチング耐性及び耐熱性に優れた本発明のレジスト下層膜材料を用いてパターン形成を行うことにより、半導体装置等の製造工程における微細加工時の欠陥を大幅に低減することができる。

【００２８】

またこのとき、前記無機ハードマスク中間層膜を、ＣＶＤ法、ＡＬＤ法、及びスパッタリング法のいずれかで形成することが好ましい。

【００２９】

このような方法であれば、無機ハードマスク中間層膜の形成に好適である。

【００３０】

またこのとき、前記レジスト上層膜材料として、珪素原子を含有するポリマーを含まないものを用いて、かつ、前記珪素含有中間層膜又は前記無機ハードマスク中間層膜をマスクにして行う前記レジスト下層膜のエッチングを、酸素ガス又は水素ガスを含有するエッチングガスを用いて行うことが好ましい。

【００３１】

このようにすることで、レジスト上層膜の除去と、レジスト下層膜のエッチングを同時に行うことができる。

【発明の効果】

【００３２】

以上のように、本発明のレジスト下層膜材料であれば、埋め込み特性が良好で、アウトガスの発生が少なく、かつドライエッチング耐性と耐熱性に優れたレジスト下層膜を形成することができる。また、レジスト下層膜の膜厚均一性も向上させることができる。また、このようなレジスト下層膜材料を用いた本発明のパターン形成方法であれば、基板を十分に埋め込むことができ、かつアウトガスの発生を抑えることができるため、半導体装置等の製造工程における微細加工時の欠陥を大幅に低減することが可能となる。従って、本発明のレジスト下層膜及びパターン形成方法は、特に、共ピッチの細いトレンチパターンの埋め込みと、欠陥の発生源となるレジスト下層膜のベーク時のアウトガスの発生を抑えることが求められるＦｉｎ－ＦＥＴ等の３次元デバイスの製造などに好適である。

【図面の簡単な説明】

【００３３】

【図１】珪素含有中間層膜を用いた、本発明の３層プロセスのパターン形成方法の一例を示すフロー図である。

【図２】無機ハードマスク中間層膜を用いた、本発明の３層プロセスのパターン形成方法の一例を示すフロー図である。

【図３】本発明の４層プロセスのパターン形成方法の一例を示すフロー図である。

【図４】本発明の５層プロセスのパターン形成方法の一例を示すフロー図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【００３４】

上述のように、埋め込み特性が良好で、アウトガスの発生が少ないレジスト下層膜材料の開発が求められていた。埋め込み特性を向上させるにはレジスト下層膜材料にモノマー成分を添加することが有効である。ところがモノマー成分を添加すると、ベーク時にこのモノマー成分が蒸発してアウトガスとなり、ホットプレートの天板に付着する。この天板に付着したものが落下すると欠陥の原因となるため、埋め込み特性の向上性能とアウトガ

スの防止性能はトレードオフの関係になる。本発明者らは、埋め込み特性に優れ、かつアウトガスの発生が少ないレジスト下層膜材料を構築するために鋭意検討を重ね、段差基板側には埋め込みに必要なモノマー成分が多く、表層にはポリマー成分が多く分布するレジスト下層膜の構成が、埋め込み特性の向上とアウトガスの発生の抑制の両立に効果的であることに想到した。

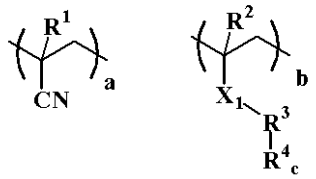
【００３５】

本発明者らは、更に検討を重ね、一般式（１）で示される少なくとも１個以上のフッ素原子を含む繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーと、一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂及び下記一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体のいずれか又は両方をブレンドしたレジスト下層膜材料であれば、埋め込み特性を向上させるとともに、モノマー成分を多く含有する場合においてもアウトガスの発生を抑えることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

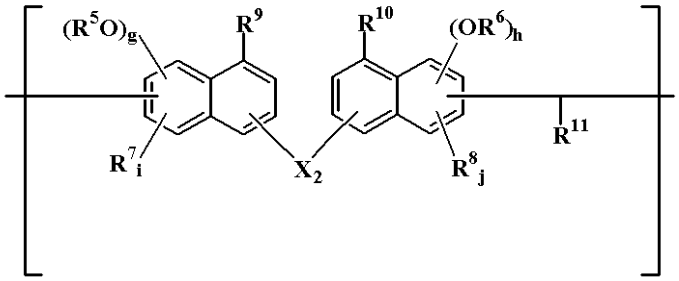
【００３６】

即ち、本発明は、下記一般式（１）で示される少なくとも１個以上のフッ素原子を含む繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーと、下記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂及び下記一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体のいずれか又は両方を含有するレジスト下層膜材料である。

【化３】

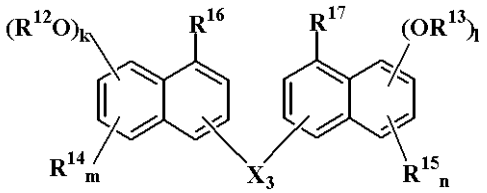


(1)



(2)

【化４】



(3)

（式中、R^1、R^2は水素原子、フッ素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基である。R^3は単結合、フェニレン基、又は炭素数１～１１のアルキレン基である。R^4はフッ素原子であるか、少なくとも１個以上のフッ素原子を有する炭素数１～１０の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基、又は炭素数６～１０のアリール基であり、これらがヒドロキシ基、アルコキシ基、アシル基、スルホキシド基、スルホン基、又はスルホンアミド基を有していてもよい。R^5、R^6、R^{12}、R^{13}は水素原子、酸不安定基、及びグリシジル基のいずれか、又は炭素数１～１０の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、アシル基、若しくはアルコキシカルボニル基である。R^7、R^8は水素原子、ヒドロキシ基、及び炭素数１～４のアルコキシ基のいずれか、又はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、エーテル基、若しくはスルフィド基を有していてもよい炭素数１～１０の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基、炭素

数２～１０のアルケニル基、若しくは炭素数６～１０のアリール基である。R^{14}、R^{15}はR^{7}、R^{8}と同様の基又はハロゲン原子である。R^{9}、R^{10}、R^{16}、R^{17}は水素原子であるか、あるいはR^{9}とR^{10}、R^{16}とR^{17}が結合して形成されるエーテル結合である。R^{11}は水素原子、又はヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、エーテル基、スルフィド基、クロロ基、若しくはニトロ基を有していてもよい炭素数１～６のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基、若しくは炭素数６～１０のアリール基である。X_1はフェニレン基、エーテル基、又はエステル基である。X_2、X_3は単結合であるか、あるいはヒドロキシ基、カルボキシル基、エーテル基、若しくはラクトン環を有していてもよい炭素数１～３８の直鎖状、分岐状、又は環状の２価炭化水素基である。X_2が２価炭化水素基の場合、R^{9}及びR^{10}はX_2中の炭素原子と結合して形成されるエーテル結合であってもよく、X_3が２価炭化水素基の場合、R^{16}及びR^{17}はX_3中の炭素原子と結合して形成されるエーテル結合であってもよい。ａ及びｂは、０＜ａ≦１．０、０≦ｂ＜１．０であるが、R^{1}がフッ素原子を有さない場合は０＜ａ＜１．０、０＜ｂ＜１．０である。ｃは１≦ｃ≦６の整数であり、ｃが２以上の場合は、ｃの数だけR^{4}でR^{3}の水素原子が置換される。ｇ、ｈ、ｉ、ｊ、ｋ、ｌ、ｍ、及びｎは１又は２である。）

【００３７】

以下、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００３８】

＜レジスト下層膜材料＞

本発明のレジスト下層膜材料は、上記一般式（１）で示される少なくとも１個以上のフッ素原子を含む繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーと、上記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂及び下記一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体のいずれか又は両方を含有するものである。このようなレジスト下層膜材料であれば、スピンコート中に上記一般式（１）で示される少なくとも１個以上のフッ素原子を含む繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーが膜表面を覆う。このフッ素原子を含む層の存在によって、埋め込み特性を向上させるためのモノマー成分を含むレジスト下層膜材料を高温でベークした場合でも、アウトガスの発生を抑えることができる。

【００３９】

また、レジスト下層膜上の珪素含有中間層膜（ＳＯＧ膜）をフッ化水素酸水溶液で剥離する場合やＴｉＮ膜やＢＰＳＧ（Ｂｏｒｏｎ　Ｐｈｏｓｐｈｏｒｕｓ　Ｓｉｌｉｃａｔｅ　Ｇｌａｓｓ）膜をアルカリ性の剥離液ＳＣ（Ｓｔａｎｄａｒｄ　Ｃｌｅａｎ）１で剥離する場合のレジスト下層膜表面のダメージを防ぐためにも、レジスト下層膜表層にフッ素原子を含有する層が形成されていることは効果的である。これは、フッ素の撥水性によってフッ化水素酸水溶液やＳＣ１のレジスト下層膜への浸透を防ぐことができるためである。

【００４０】

また、レジスト下層膜の上にはスピンコートで形成される珪素含有中間層膜だけでなく、ＳｉＯＮ膜やＴｉＮ膜等の反射防止膜とハードマスクを兼用した無機膜が形成される場合がある。ＳｉＯＮ膜は反射防止効果に優れるだけでなく、スピンコートで形成された珪素含有中間層膜よりもドライエッチング耐性が高いという特徴を持つ。また、ＴｉＮ膜はドライエッチング耐性が高いだけでなく、ＳＣ１等のアルカリ性の剥離液で剥離できるというメリットもある。これらのＳｉＯＮ膜やＴｉＮ膜を形成するときには３００℃以上の基板温度が必要となるため、ドライエッチング耐性等が良好であっても耐熱性が不十分なレジスト下層膜は、このような無機膜を形成する方法に適用することができない。一方、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十分な耐熱性を有するため、上記のように３００℃以上の加熱が必要な無機膜を形成する場合にも好適に用いることができる。

【００４１】

また、例えばホールパターンが形成されている段差基板上に下層膜溶液を塗布した場合

、塗布直後はホールの底には空隙が存在しており、高温ベーク後にホールの底への埋め込みが行われる。このことは、ベーク中に樹脂の流動が起き、樹脂がホールの底に埋め込まれ、空隙はボイドとなって下層膜表面方向に移動して消失することを示している。

【００４２】

通常、樹脂を含有する溶液を５００ｒｐｍ以下の低速で回転させ、その後ベークによって溶剤を蒸発させると不均一な膜厚となる。一方、７００ｒｐｍ以上の回転でスピンコートした場合は膜厚の不均一現象は起こらない。低速回転スピンコート後のベークで膜厚が不均一になる現象はマランゴニ効果による。

【００４３】

同様のマランゴニ効果は、下層膜樹脂の高温ベーク時にも起こっていると考えられる。モノマーだけから構成される樹脂材料を使用した場合に、コート後にウェハーエッジからのプルバック現象や、膜厚が不均一化する現象が起こることは、マランゴニ効果から説明できる。高温物質は表面張力が低く、これが膜表面に移動し温度が下がることによって表面張力が高くなる。一般的には表面張力が低い材料が膜表面を覆う方がエネルギー的には安定であるが、マランゴニ効果では逆であるためにエネルギー的に不安定となり、膜厚の不均一が生じるのである。

【００４４】

これに対し、本発明のレジスト下層膜材料は、フッ素を含有する表面張力が低い材料（即ち、一般式（１）で示される繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマー）を含有するものであるため、この表面張力が低い材料によって膜表面が覆われ、マランゴニ効果による不安定性を解消することができる。即ち、膜厚均一性も向上させることができる。

【００４５】

［アクリロニトリルポリマー］

アクリロニトリルポリマーは、炭素繊維の原料として知られている。アクリロニトリルポリマーを無酸素雰囲気下で１，０００℃以上の高温で加熱することによって、ベンゼン環の集合体の炭素繊維が形成される。５００℃付近の加熱によっても環が形成され、炭素繊維程の強度はないものの、炭素繊維の前駆体となる高強度な繊維材料が形成されることが知られている。

【００４６】

本発明のレジスト下層膜材料に含まれる上記一般式（１）で示される少なくとも１個以上のフッ素原子を含む繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーは、コート時にレジスト下層膜の表面に移動して樹脂層を形成し、フッ素原子を含む層となる。この膜表面を覆った１個以上のフッ素原子を有するアクリロニトリルポリマーは、３００℃以上の加熱によって環化して、更に剛直な膜となり、アウトガスを抑える効果が高まり、またドライエッチング時にラインパターンの撚れを抑える効果も得られる。

【００４７】

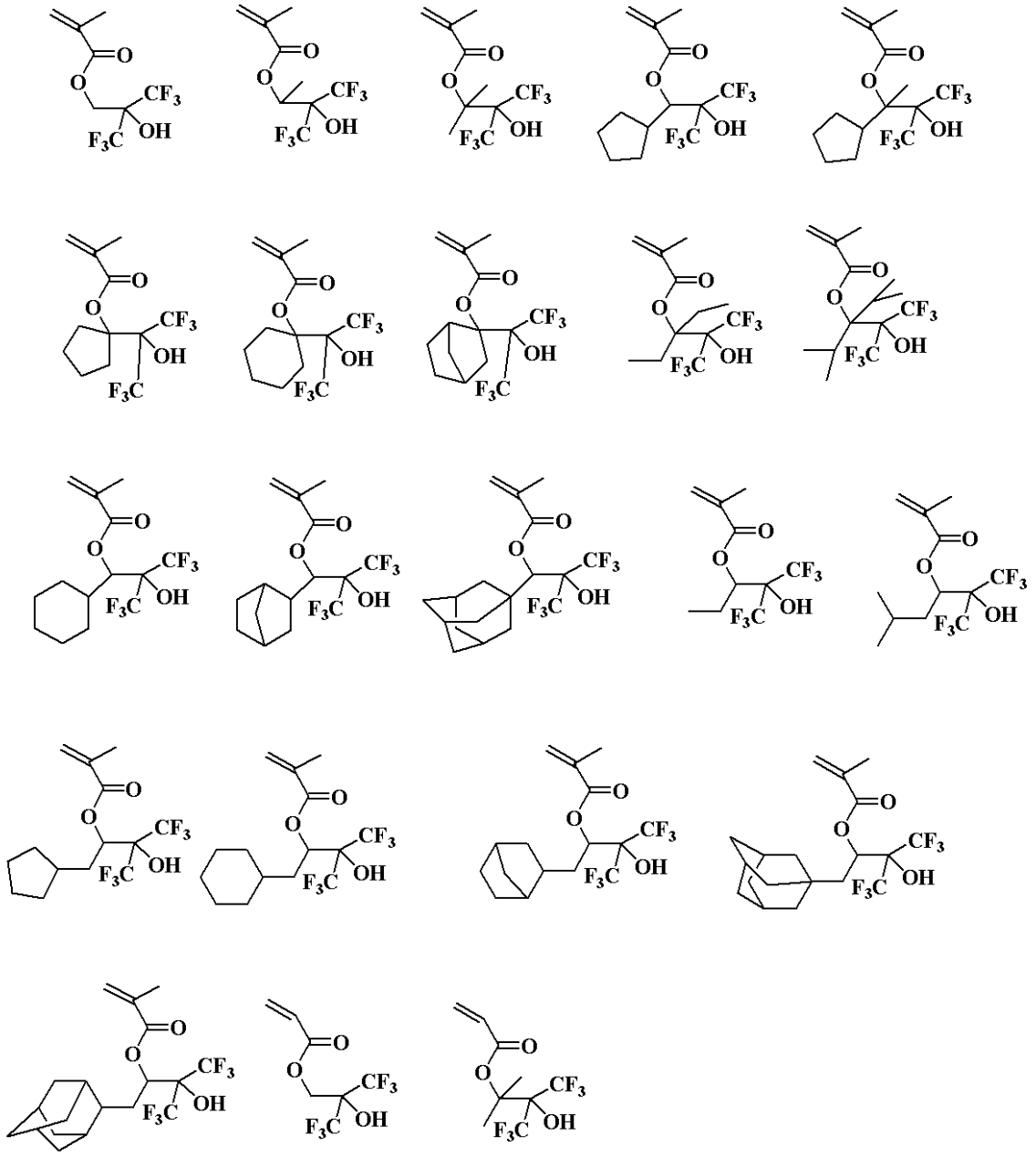
上記一般式（１）中の繰り返し単位ａを得るためのモノマーとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、２－フルオロアクリロニトリル、３－フルオロアクリロニトリル、２－（トリフルオロメチル）アクリロニトリル、３－（トリフルオロメチル）アクリロニトリル等を例示できる。

【００４８】

上記一般式（１）中の繰り返し単位ｂを得るためのモノマーとしては、具体的には下記のものを例示できる。

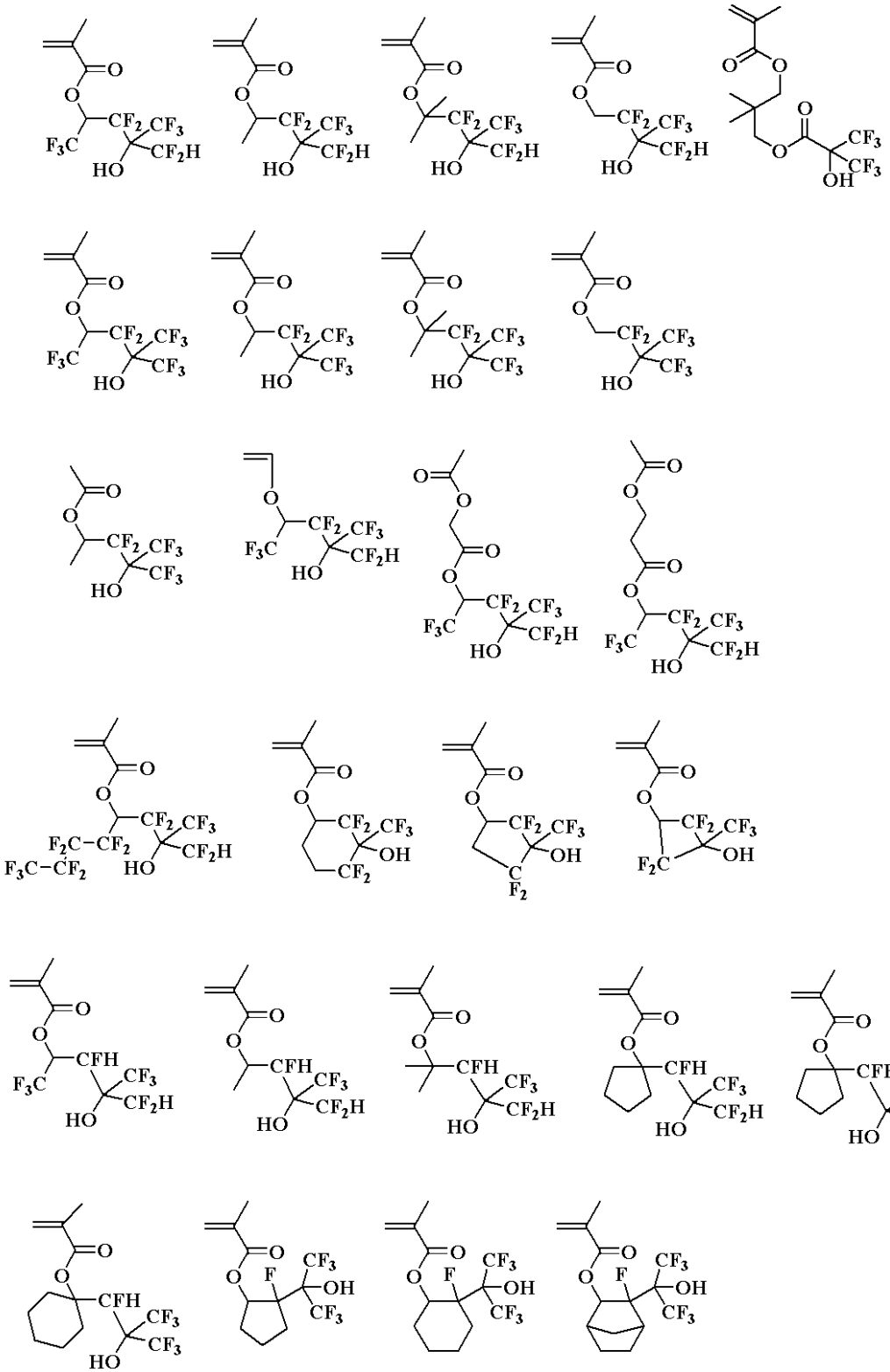
【００４９】

【化５】



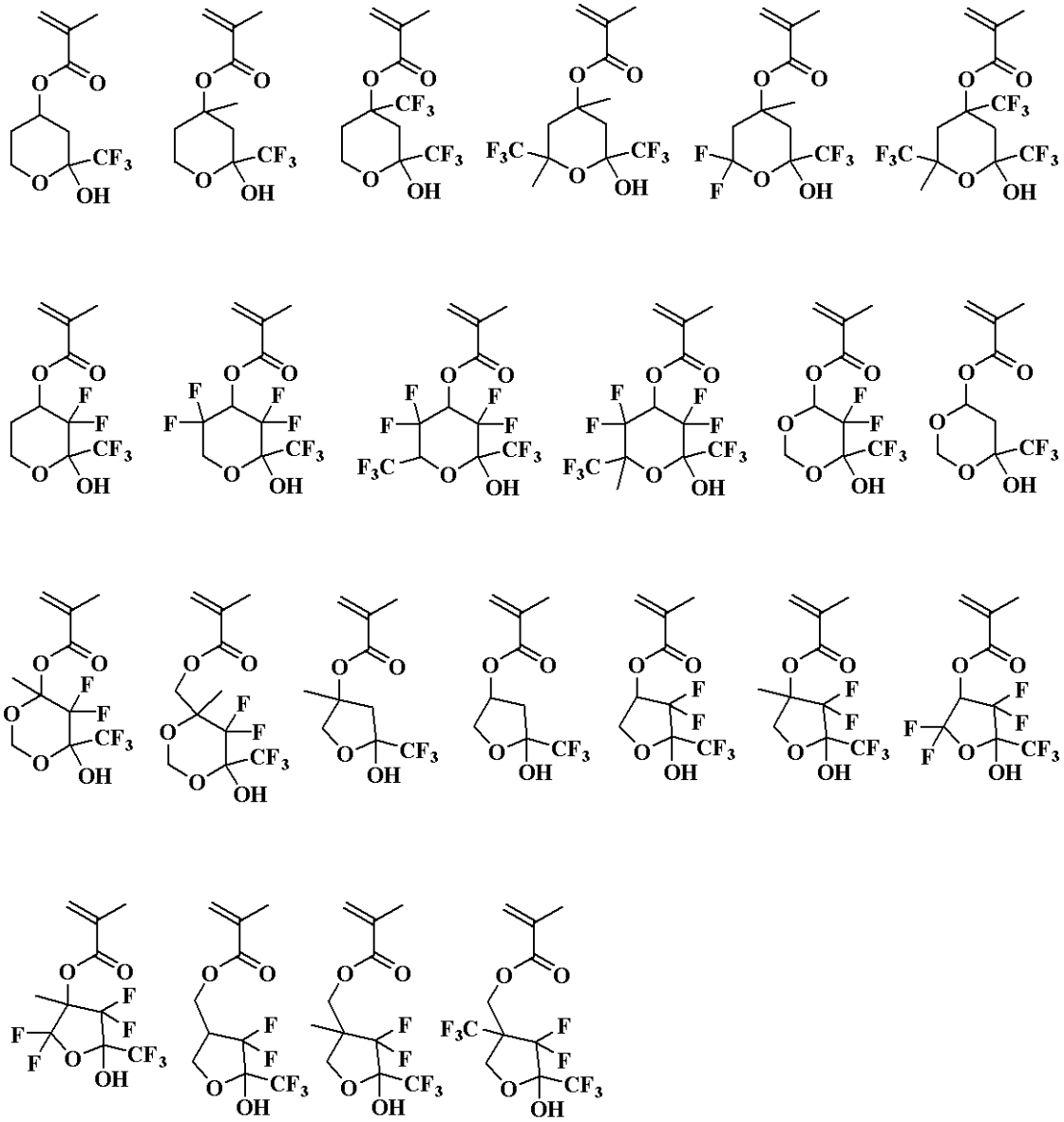
【００５０】

【化６】



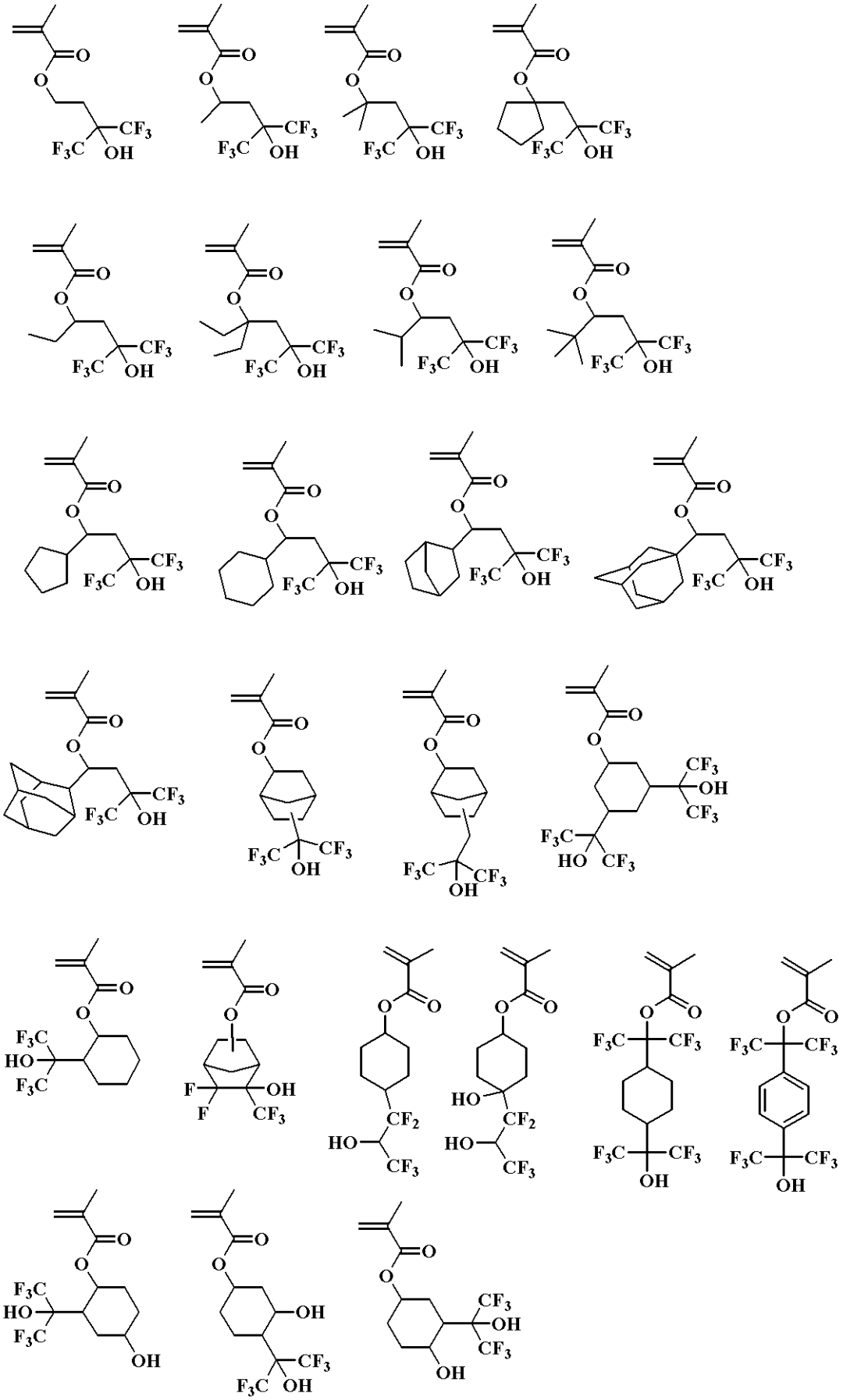
【００５１】

【化７】



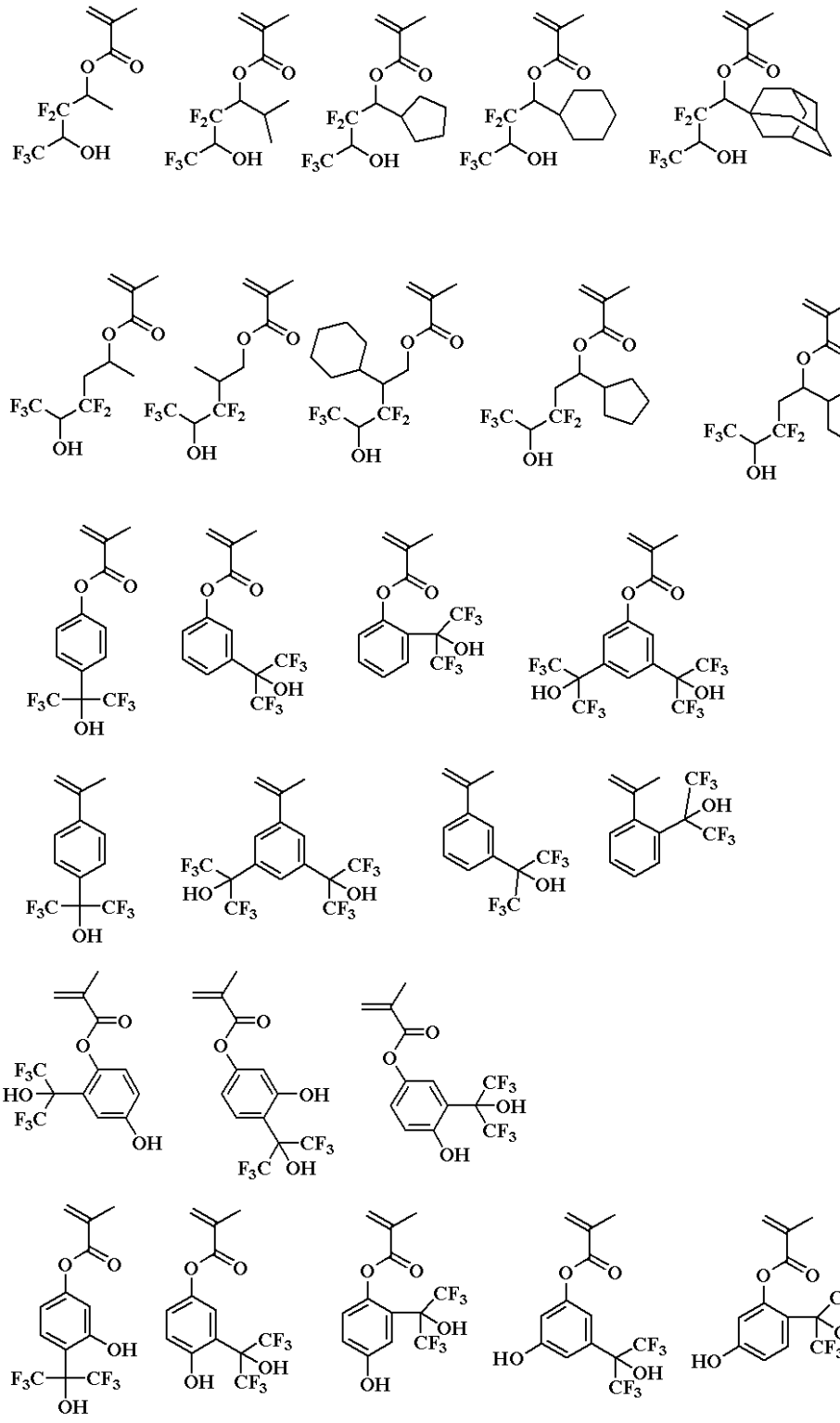
【００５２】

【化８】



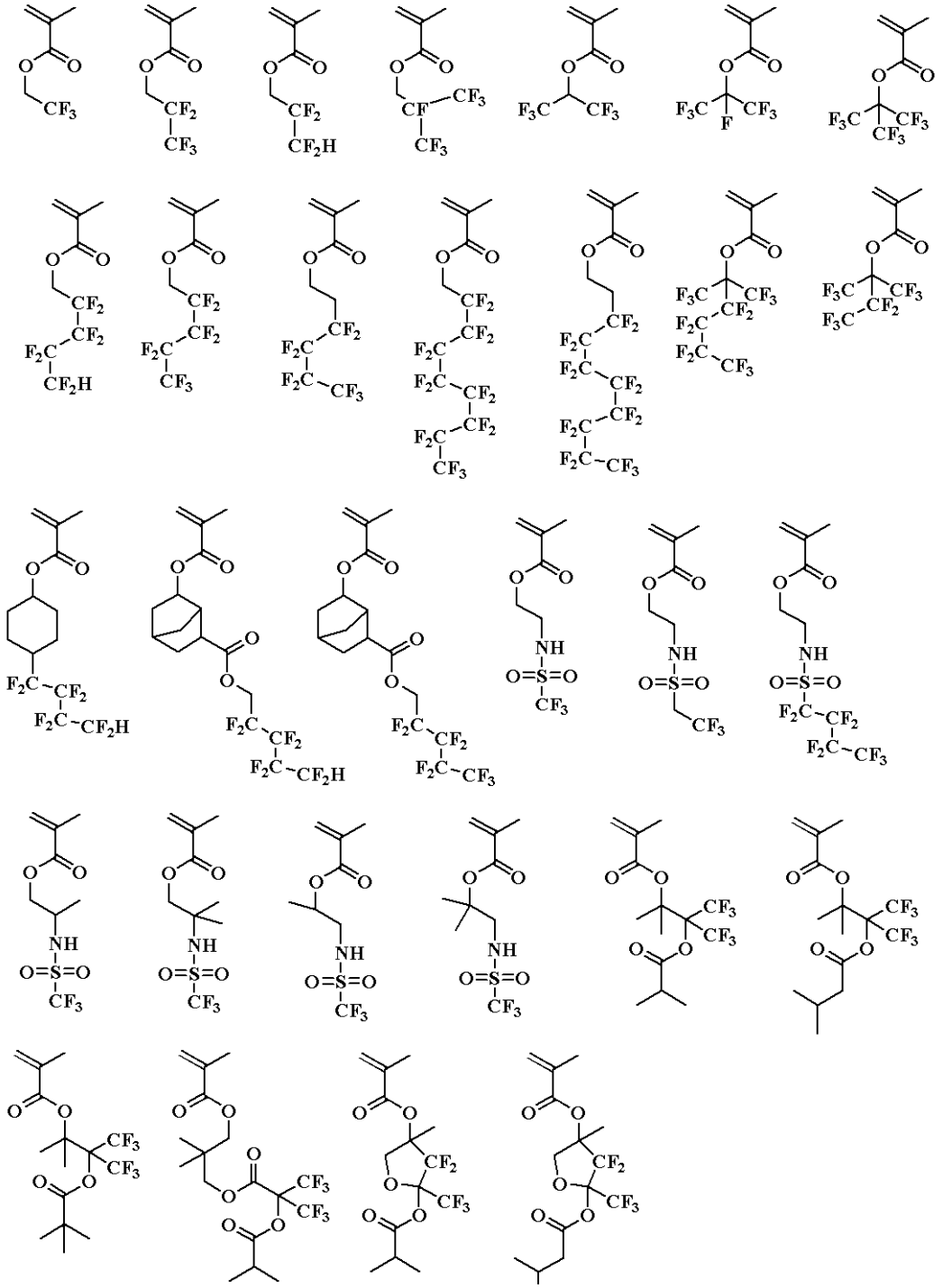
【００５３】

【化９】



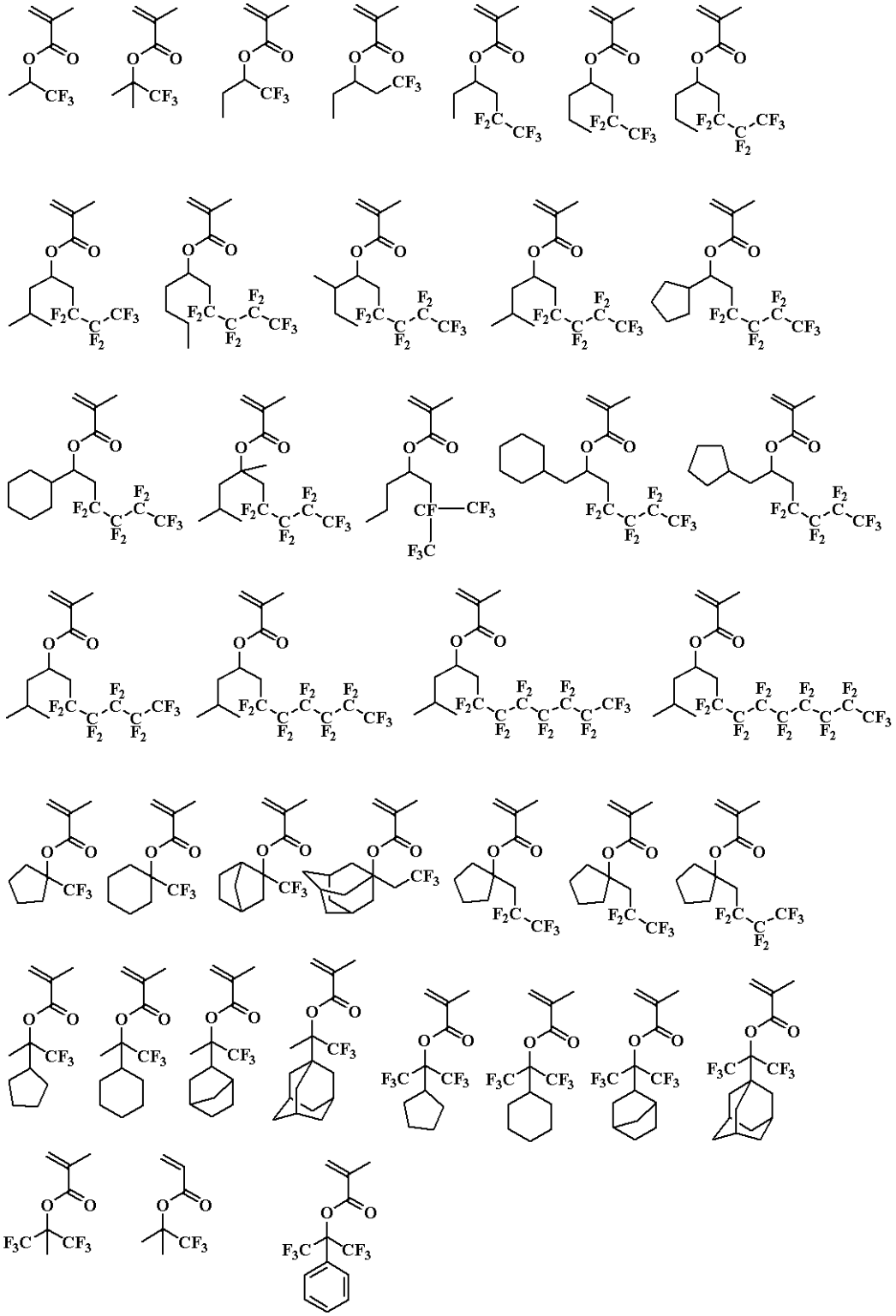
【００５４】

【化１０】



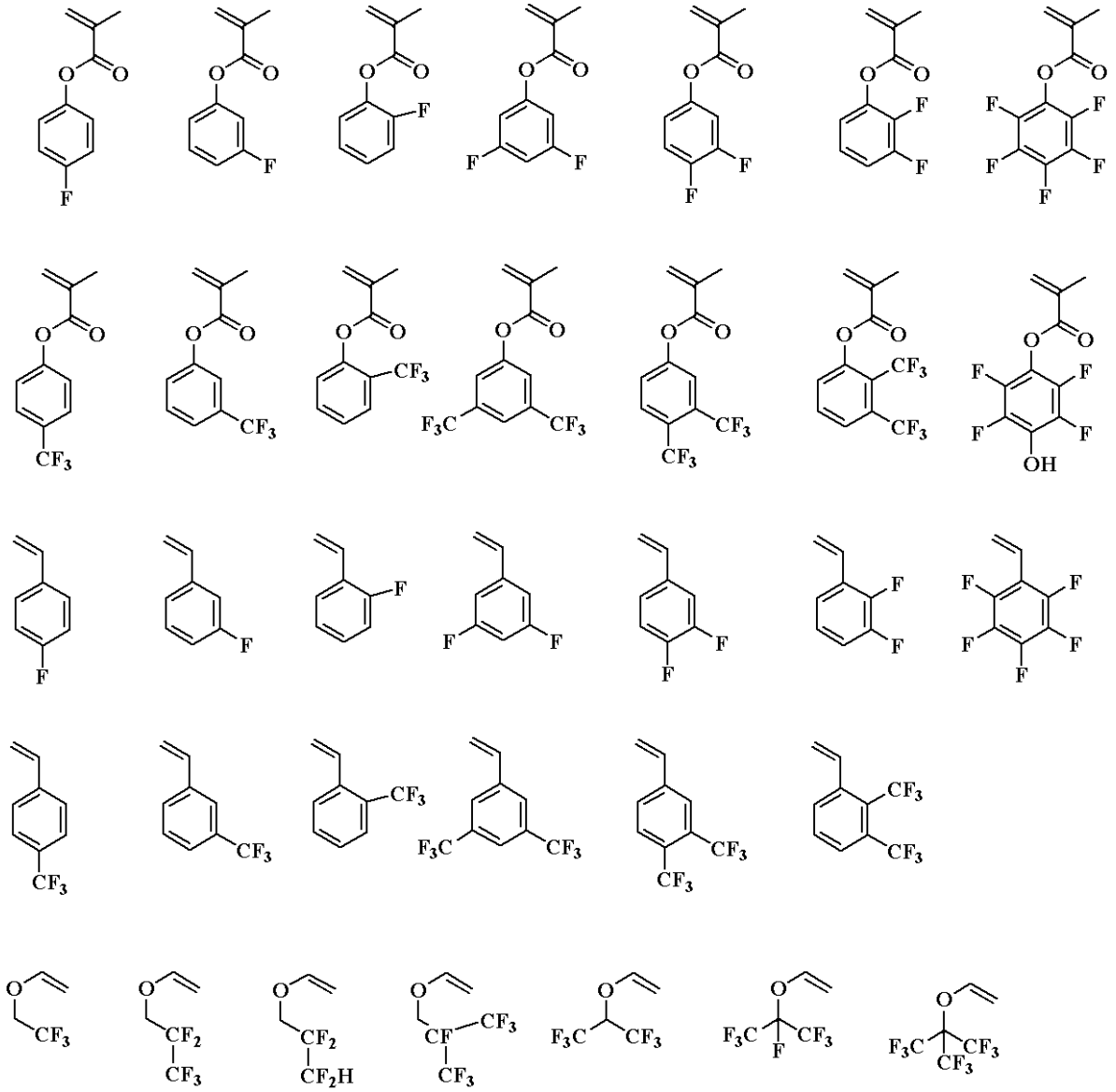
【００５５】

【化１１】



【００５６】

【化１２】



【００５７】

また、レジスト下層膜表面に配向する上記一般式（１）で示される少なくとも１個以上のフッ素原子を含む繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーの合成方法としては、繰り返し単位ａ、ｂを与えるモノマーを、有機溶剤中において、ラジカル重合開始剤を加えて加熱重合させることで共重合体の高分子化合物を得るという方法を例示できる。

【００５８】

このとき、上記一般式（１）で示される少なくとも１個以上のフッ素原子を含む繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーを重合させる際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、ジオキサン等を例示できる。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る。また、上記のアクリロニトリルポリマーの重合温度としては、５０～８０℃が好ましい。また、反応時間としては２～１００時間が好ましく、更に好ましくは５～２０時間である。

【００５９】

［ノボラック樹脂及びビスナフトール誘導体］

本発明のレジスト下層膜材料は、上記の一般式（１）で示される繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーを必須とし、更に一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体のうちいずれか一方、又はこれらの両方を含むものである。即ち、一般式（１）で示される繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーと一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂を含み、一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体を含まないものとしてもよいし、一般式（１）で示される繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーと一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体を含み、一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂を含まないものとしてもよいし、一般式（１）で示される繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーと一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体の３種をすべて含むものとしてもよい。

【００６０】

本発明のレジスト下層膜材料を、上記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂を含むものとすることで、ＡｒＦエキシマレーザーの波長１９３ｎｍにおける吸収が比較的小さいナフタレン環によって、レジスト下層膜からの反射を抑えることができ、更に縮合芳香族環であるため、ドライエッチング耐性も高めることができる。

【００６１】

本発明のレジスト下層膜材料に含まれる上記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂は、フッ素原子を有さないアルデヒド誘導体とフッ素原子を有さない置換又は非置換のビスナフトール誘導体の縮合物であることが好ましい。本発明のレジスト下層膜材料に使用されるノボラック樹脂としては、このような縮合物を好適に用いることができる。

【００６２】

一方、本発明のレジスト下層膜材料を、上記一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体をモノマー成分として含むものとすることで、段差基板での埋め込み特性が更に向上する。通常、このようなモノマー成分の添加によって、ベーク中のアウトガスの発生が多くなるが、本発明のレジスト下層膜材料では、上記のように、上記一般式（１）で示される少なくとも１個以上のフッ素原子を含む繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーが、コート時にレジスト下層膜の表面に移動し、このアクリロニトリルポリマーが多く含まれる樹脂層がレジスト下層膜の表面に形成される。レジスト下層膜表面がこのフッ素原子を含有するアクリロニトリルポリマーの樹脂層によって覆われることによって、モノマー成分を含む場合においても、ベーク中にモノマー成分がレジスト下層膜表面から蒸発してアウトガスとなることを抑えることができる。これは、アウトガスの発生を抑えて埋め込み特性を向上させるための有効な手段である。

【００６３】

なお、本発明のレジスト下層膜材料は、一般式（１）で示される繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーと一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体の３種をすべて含むものとすることが好ましい。

【００６４】

このように、一般式（１）で示される繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマー、一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂、一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体の３種をすべて含むものとすることで、埋め込み特性の向上と、アウトガスの低減を更にバランスよく達成することができる。

【００６５】

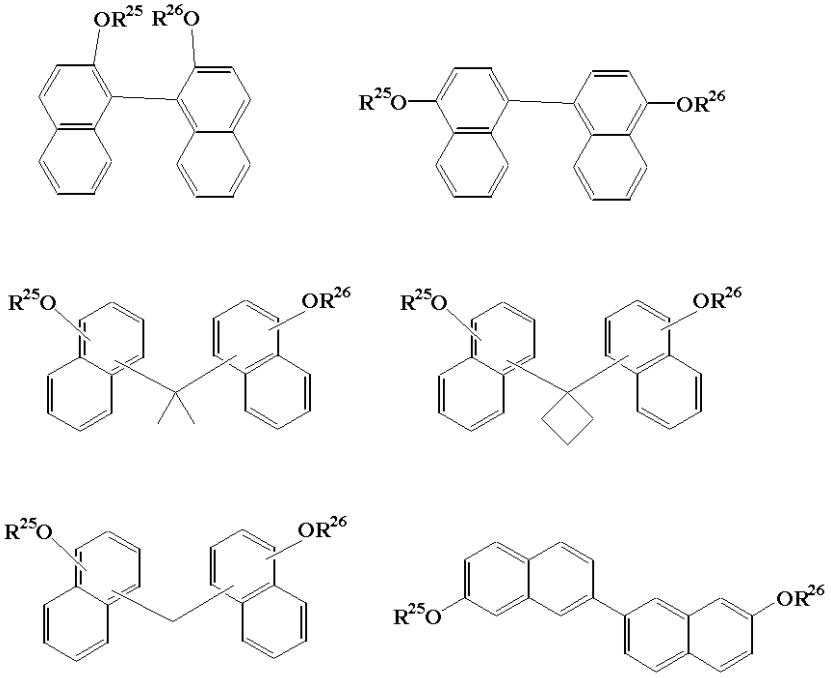
上記一般式中のX_2及びX_3で示される炭素数１～３８の直鎖状、分岐状、若しくは環状の２価炭化水素基としては、より具体的には、炭素数１～３８の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキレン基、アリーレン基、及びアラルキレン基等を例示できる。

【００６６】

上記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂を得るためのモノマーとして用いることができるビスナフトール誘導体としては、具体的には下記のものを例示できる。また、上記一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体としても、下記のものを用いることができる。

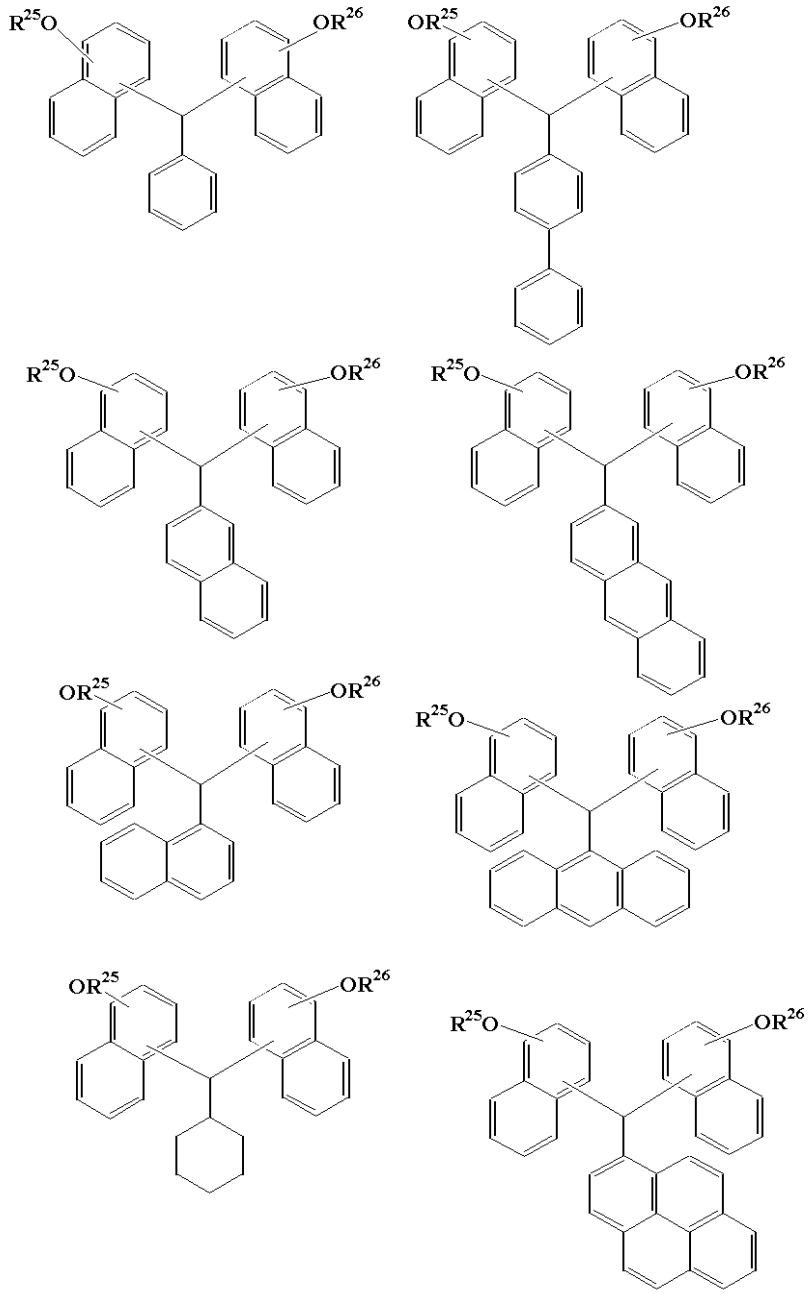
【００６７】

【化１３】



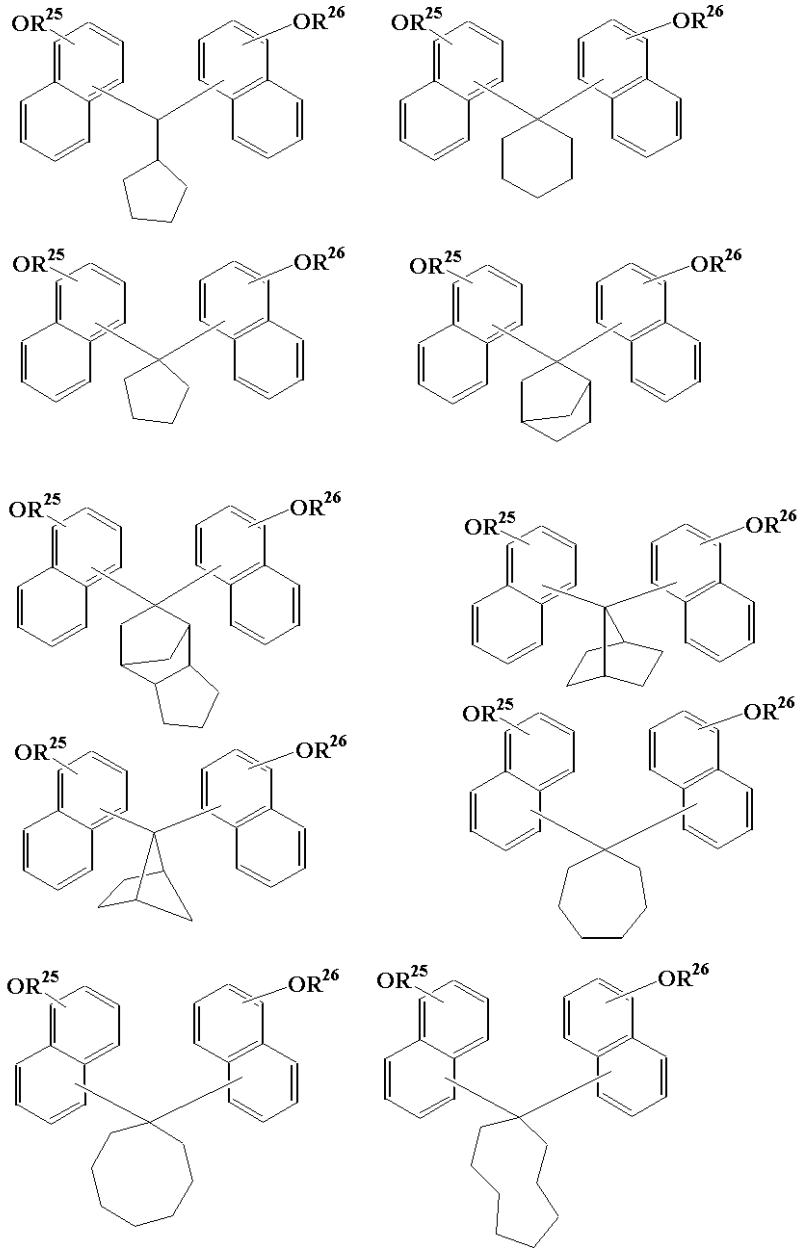
【００６８】

【化１４】



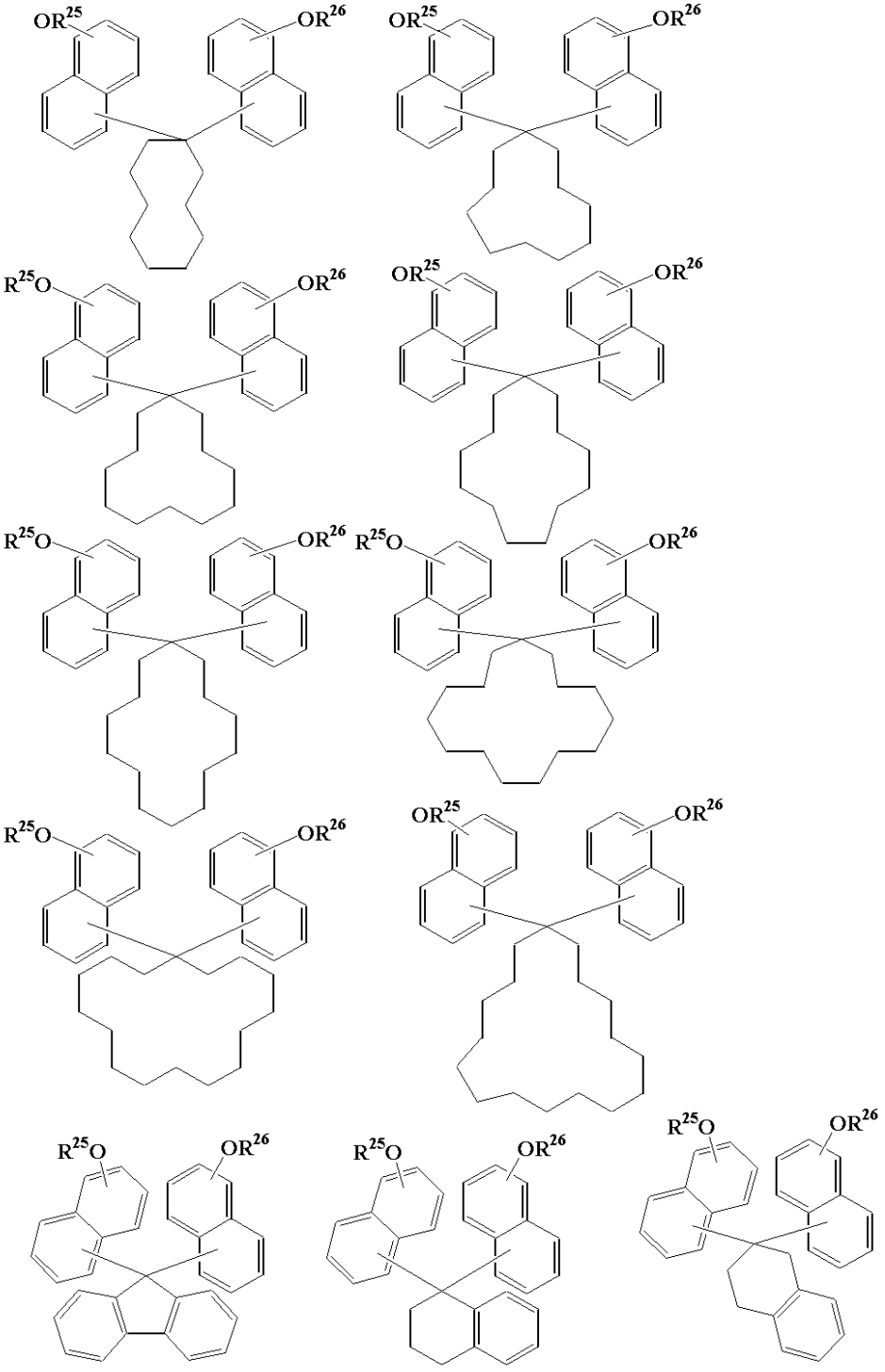
【００６９】

【化１５】



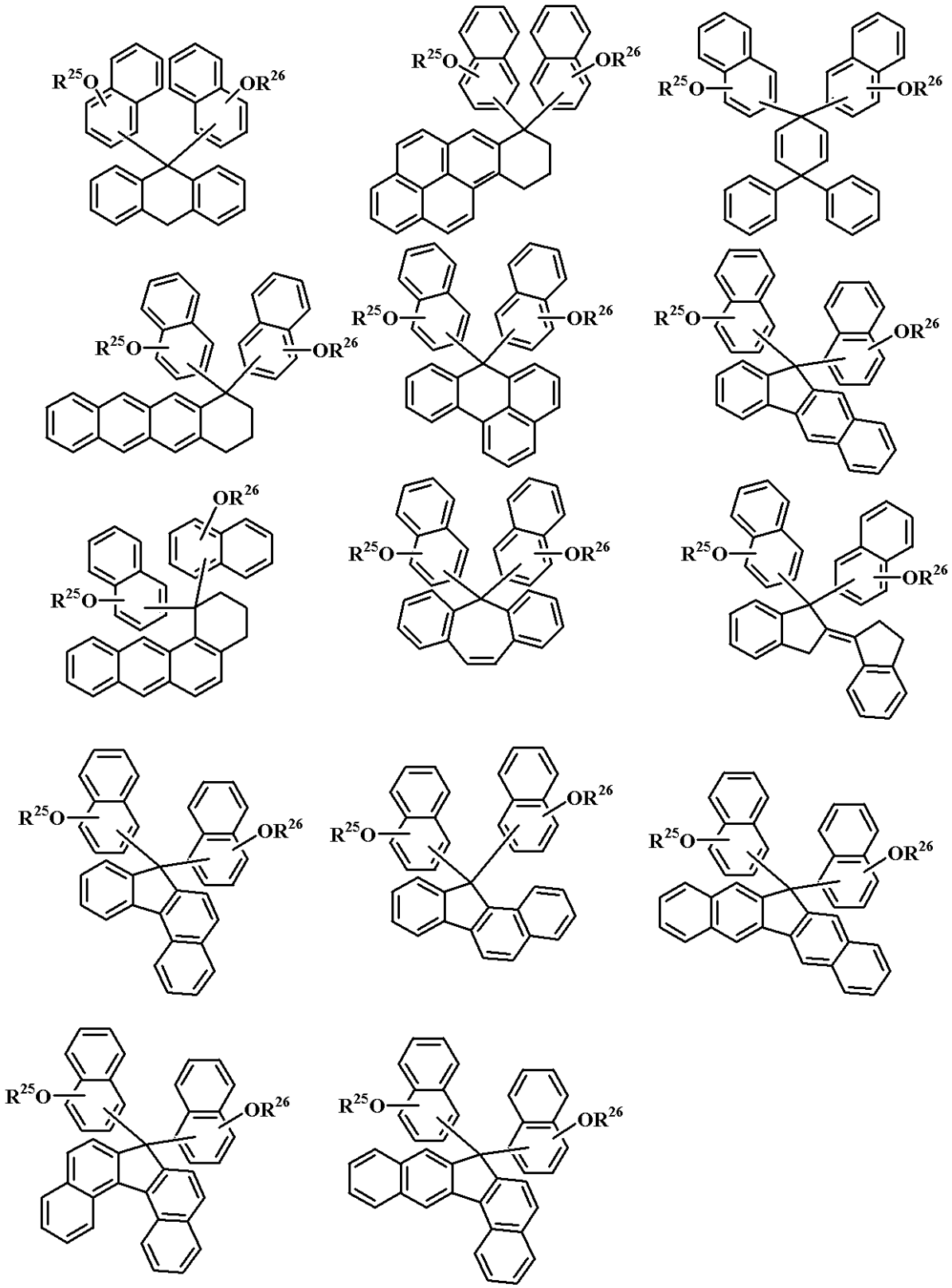
【００７０】

【化１６】



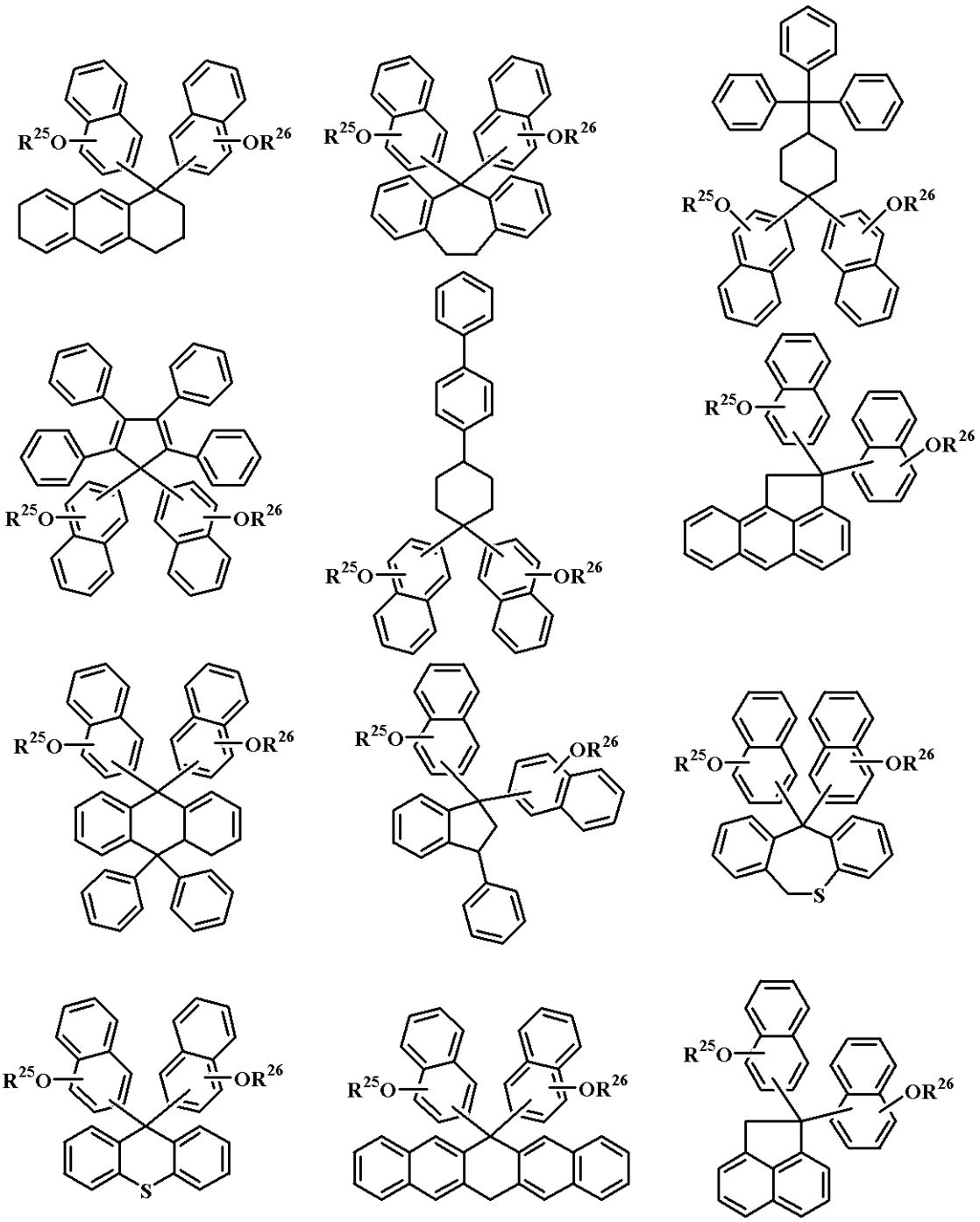
【００７１】

【化１７】



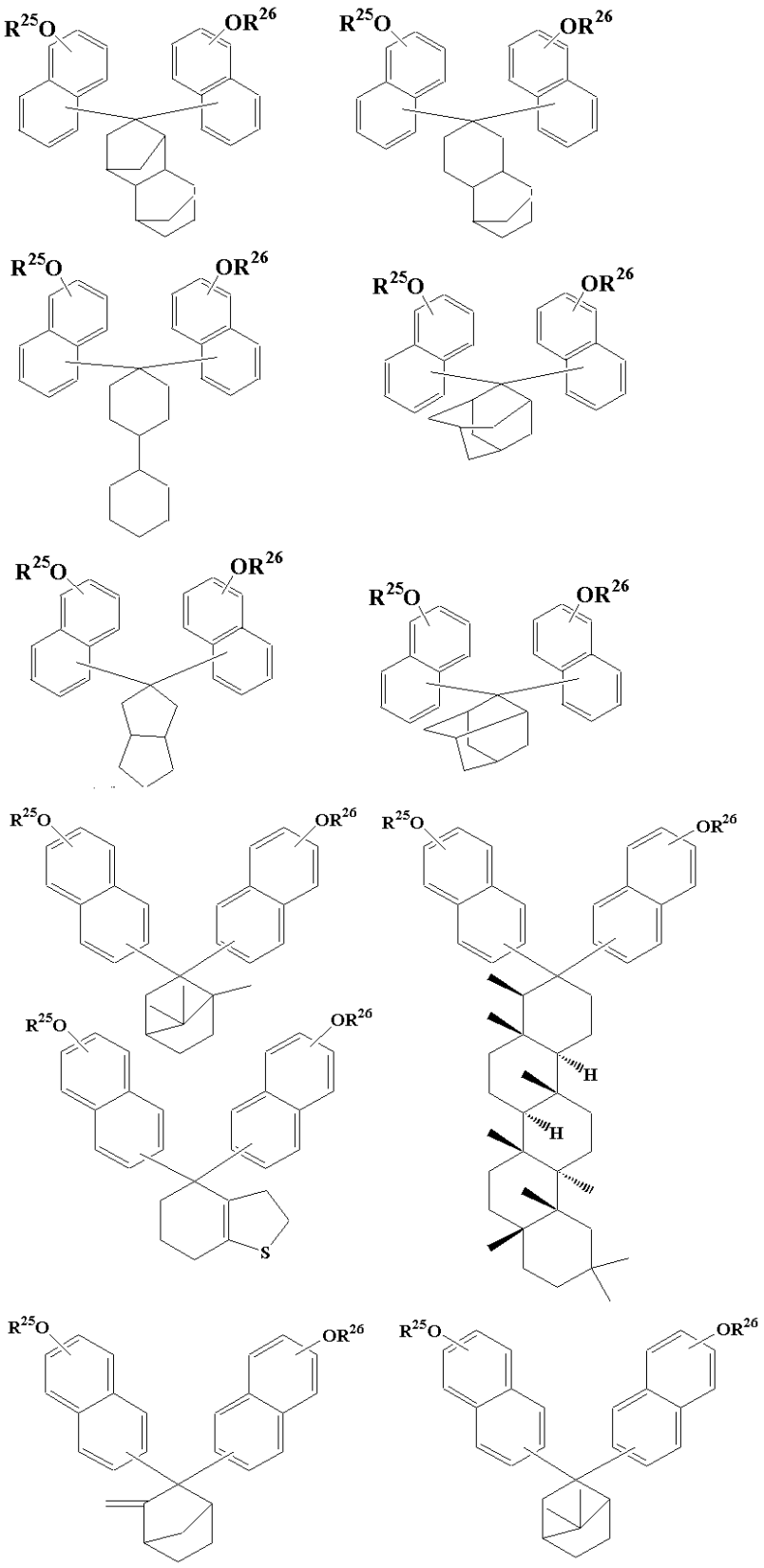
【００７２】

【化１８】



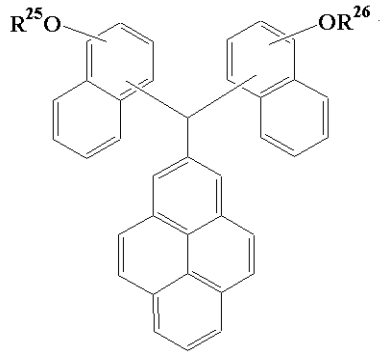
【００７３】

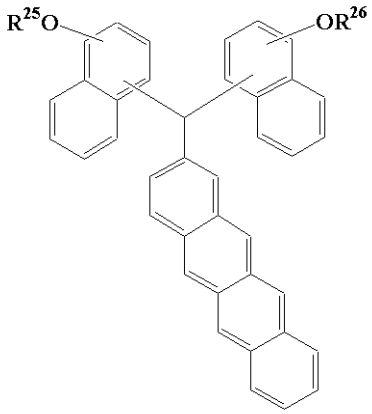
【化１９】

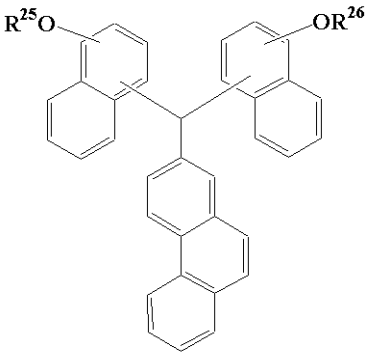


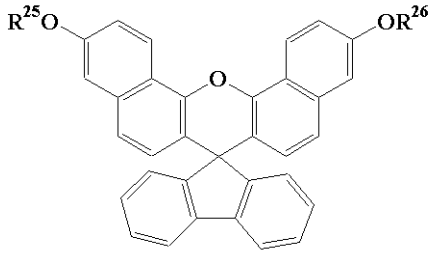
【００７４】

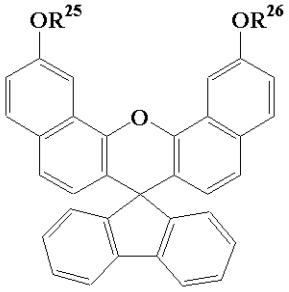
【化２０】

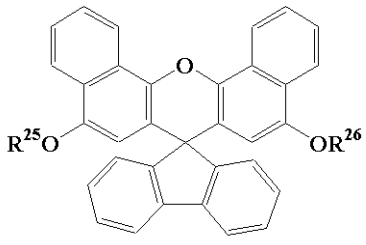


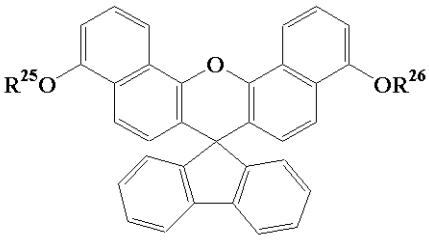






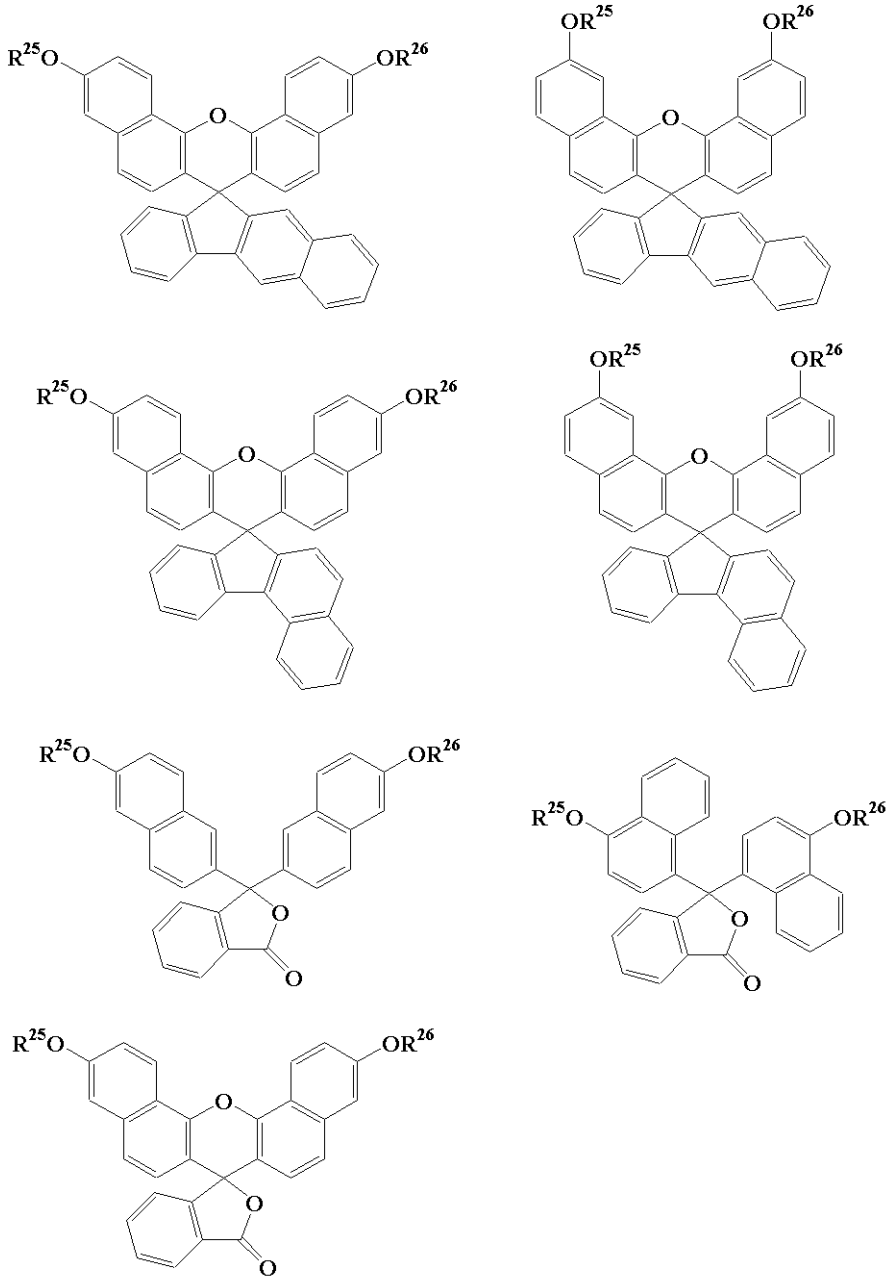






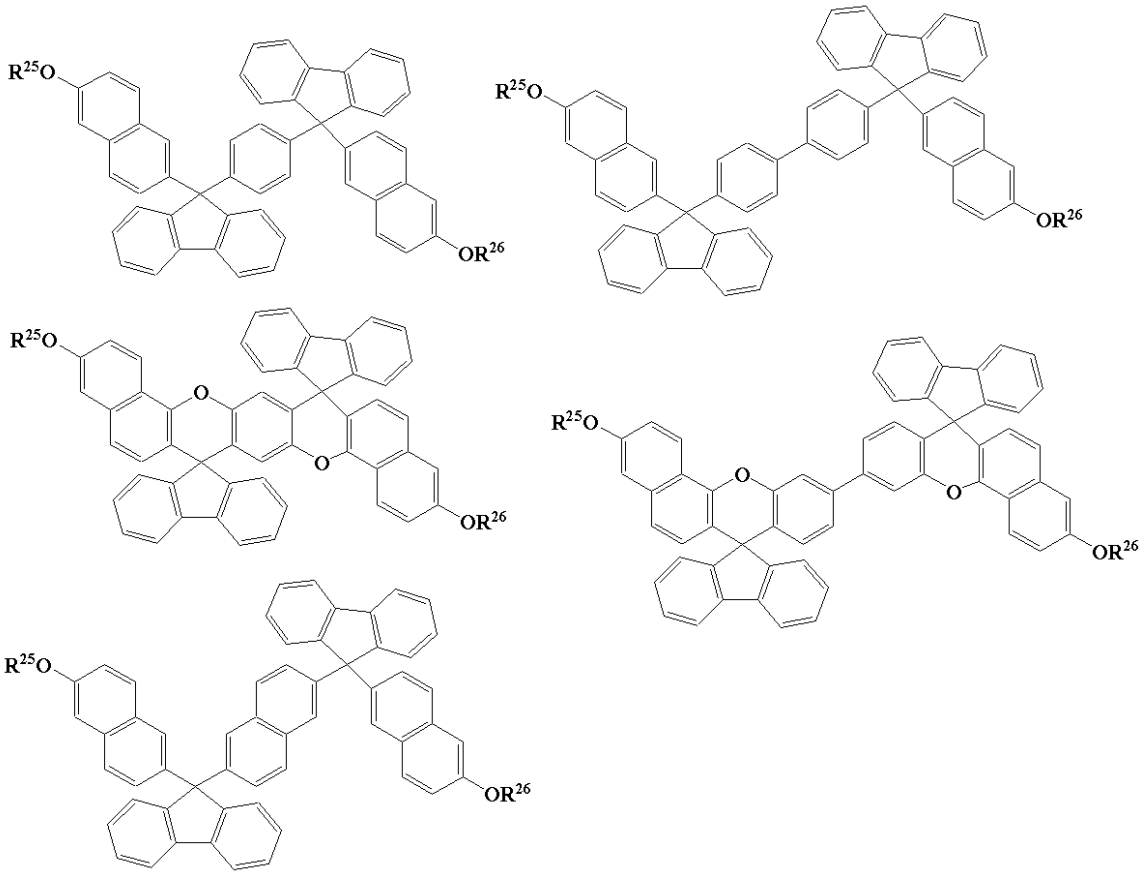
【００７５】

【化２１】



【００７６】

【化２２】



【００７７】

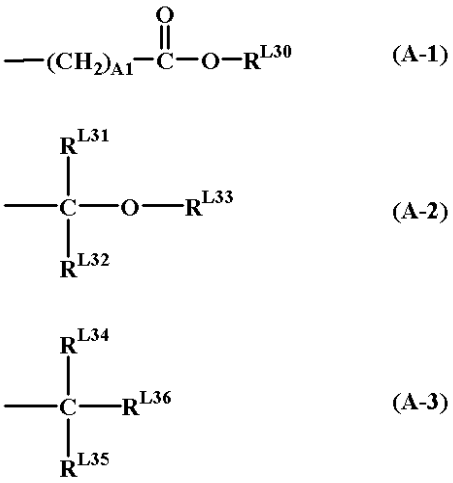
ここで、Ｒ２５はＲ５、Ｒ１２を示し、Ｒ２６はＲ６、Ｒ１３を示す。また、上記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂を得るためのビスナフトール誘導体と、埋め込み特性を向上させるために加える上記一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体は、同一でも非同一でも構わない。

【００７８】

ここで、Ｒ５、Ｒ６、Ｒ１２、Ｒ１３が酸不安定基の場合、これらは同一でも非同一でもよく、特に下記式（Ａ－１）～（Ａ－３）で示される基等を例示できる。

【００７９】

【化２３】



【００８０】

上記式（Ａ－１）において、ＲＬ３０は、炭素数４～２０、好ましくは４～１５の三級

アルキル基、炭素数１～６のアルキル基を有するトリアルキルシリル基、炭素数４～２０のオキソアルキル基、又は上記一般式（Ａ－３）で示される置換基である。三級アルキル基として具体的には、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｔｅｒｔ－アミル基、１，１－ジエチルプロピル基、１－エチルシクロペンチル基、１－ブチルシクロペンチル基、１－エチルシクロヘキシル基、１－ブチルシクロヘキシル基、１－エチル－２－シクロペンテニル基、１－エチル－２－シクロヘキセニル基、２－メチル－２－アダマンチル基等が例示でき、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル－ｔｅｒｔ－ブチルシリル基等が例示でき、オキソアルキル基として具体的には、３－オキソシクロヘキシル基、４－メチル－２－オキソオキサン－４－イル基、５－メチル－２－オキソオキソラン－５－イル基等を例示できる。Ａ１は０～６の整数である。

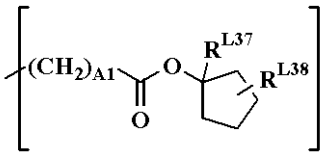
【００８１】

上記式（Ａ－１）で示される酸不安定基としては、具体的にはｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニルメチル基、ｔｅｒｔ－アミロキシカルボニル基、ｔｅｒｔ－アミロキシカルボニルメチル基、１，１－ジエチルプロピルオキシカルボニル基、１，１－ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、１－エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、１－エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、１－エチル－２－シクロペンテニルオキシカルボニル基、１－エチル－２－シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、１－エトキシエトキシカルボニルメチル基、２－テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、２－テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

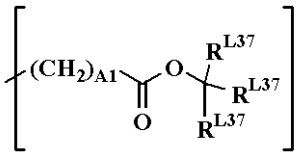
【００８２】

更に、三級アルキル基としては、下記に示す式（Ａ－１）－１～（Ａ－１）－１０で示される置換基を挙げることもできる。

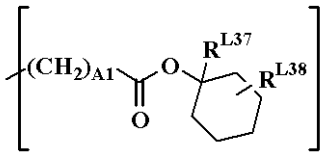
【化２４】



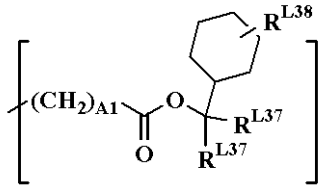
(A-1)-1



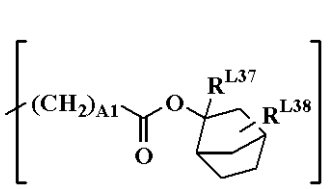
(A-1)-2



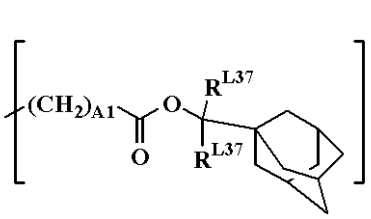
(A-1)-3



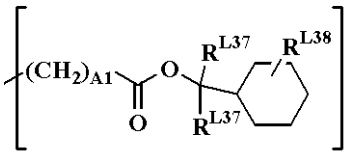
(A-1)-4



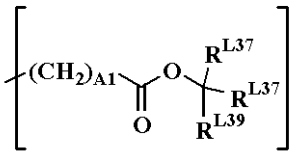
(A-1)-5



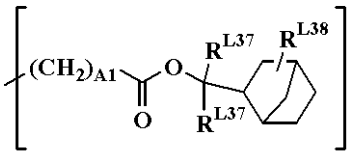
(A-1)-6



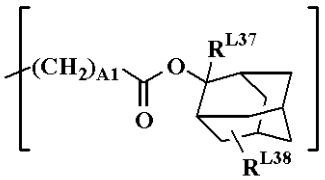
(A-1)-7



(A-1)-8



(A-1)-9



(A-1)-10

【００８３】

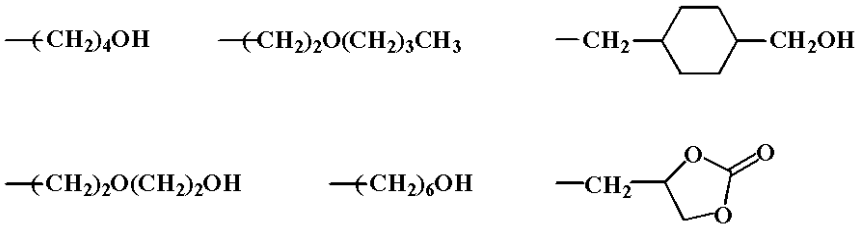
ここで、R^{L37}は互いに同一又は異種の炭素数１～１０の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基又は炭素数６～１７のアリール基であり、R^{L38}は水素原子又は炭素数１～１０の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基である。また、R^{L39}は、互いに同一又は異種の炭素数２～１０の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基又は炭素数６～２０のアリール基である。Ａ１は前述の通りである。

【００８４】

上記式（Ａ－２）において、R^{L31}、R^{L32}は水素原子又は炭素数１～１８、好ましくは１～１０の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基である。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、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、２－エチルヘキシル基、ｎ－オクチル基等を例示できる。R^{L33}は、炭素数１～１８、好ましくは炭素数１～１０の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい１価の炭化水素基であり、特には直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基、及びこれらの水素原子の一部がヒドロキシ基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを例示でき、具体的には下記の置換アルキル基等を例示できる。

【００８５】

【化２５】



【００８６】

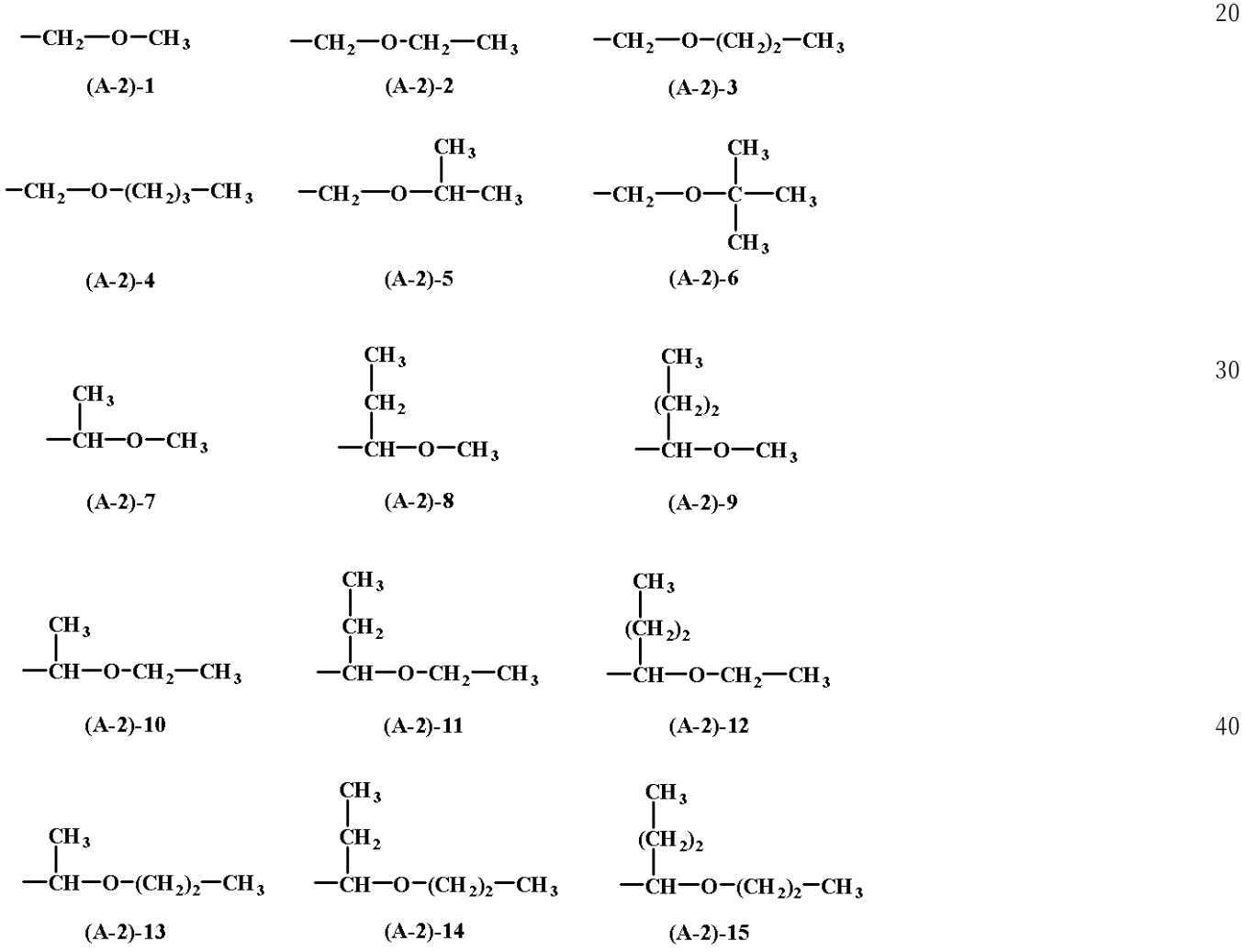
R^{L31}とR^{L32}、R^{L31}とR^{L33}、R^{L32}とR^{L33}とは結合して、これらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよく、環を形成する場合には環の形成に関与するR^{L31}、R^{L32}、R^{L33}はそれぞれ炭素数１～１８、好ましくは炭素数１～１０の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。環としては、炭素数３～１０が好ましく、特に炭素数４～１０が好ましい。

【００８７】

上記式（Ａ－２）で示される酸不安定基のうち、直鎖状又は分岐状のものとしては、下記式（Ａ－２）－１～（Ａ－２）－６９のものを例示することができる。

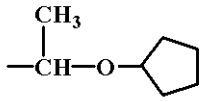
【００８８】

【化２６】

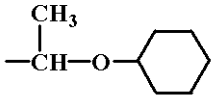


【００８９】

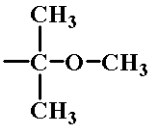
【化２７】



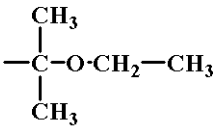
(A-2)-16



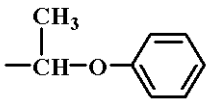
(A-2)-17



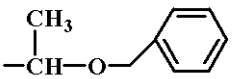
(A-2)-18



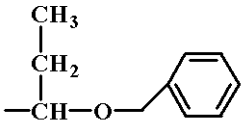
(A-2)-19



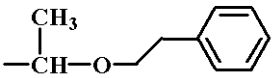
(A-2)-20



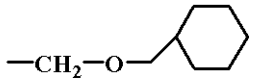
(A-2)-21



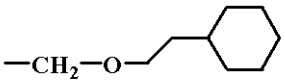
(A-2)-22



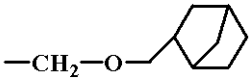
(A-2)-23



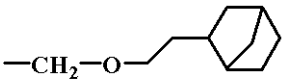
(A-2)-24



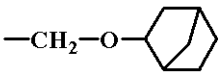
(A-2)-25



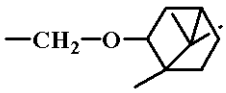
(A-2)-26



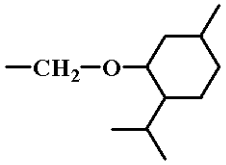
(A-2)-27



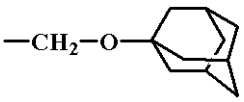
(A-2)-28



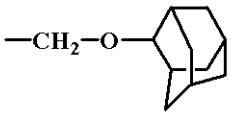
(A-2)-29



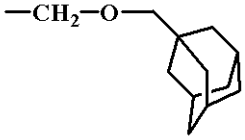
(A-2)-30



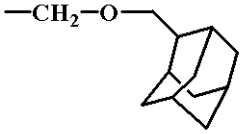
(A-2)-31



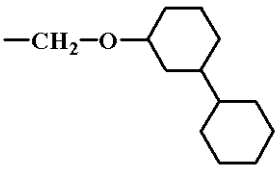
(A-2)-32



(A-2)-33



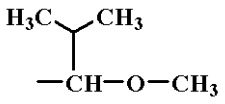
(A-2)-34



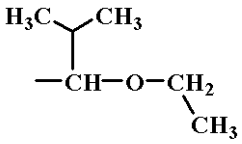
(A-2)-35

【００９０】

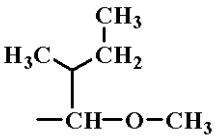
【化２８】



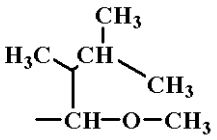
(A-2)-36



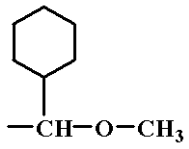
(A-2)-37



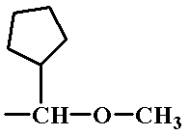
(A-2)-38



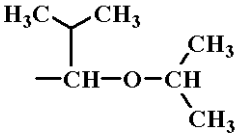
(A-2)-39



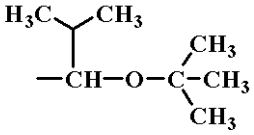
(A-2)-40



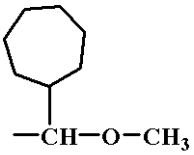
(A-2)-41



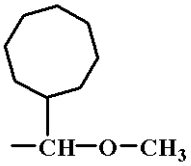
(A-2)-42



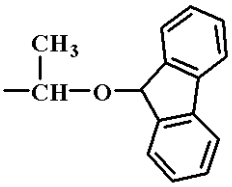
(A-2)-43



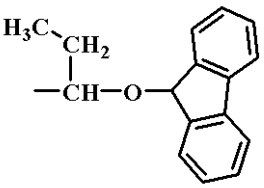
(A-2)-44



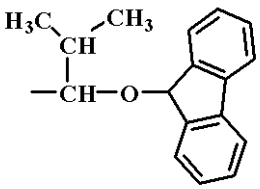
(A-2)-45



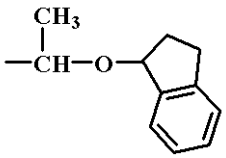
(A-2)-46



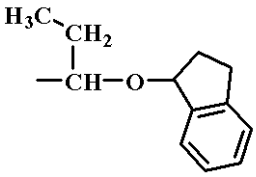
(A-2)-47



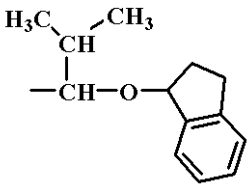
(A-2)-48



(A-2)-49



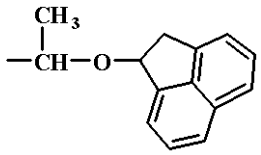
(A-2)-50



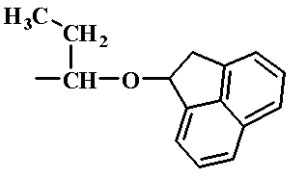
(A-2)-51

【００９１】

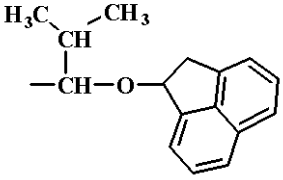
【化２９】



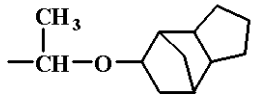
(A-2)-52



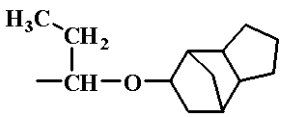
(A-2)-53



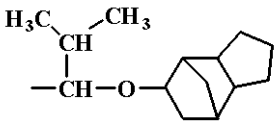
(A-2)-54



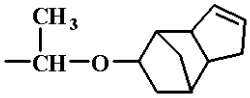
(A-2)-55



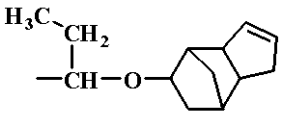
(A-2)-56



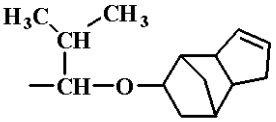
(A-2)-57



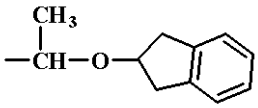
(A-2)-58



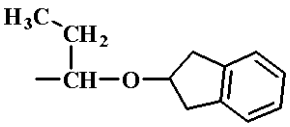
(A-2)-59



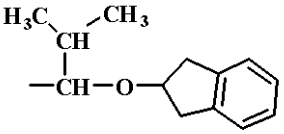
(A-2)-60



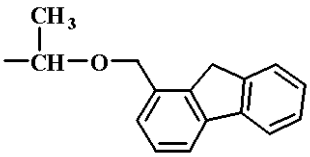
(A-2)-61



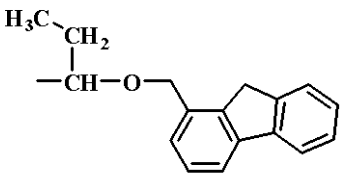
(A-2)-62



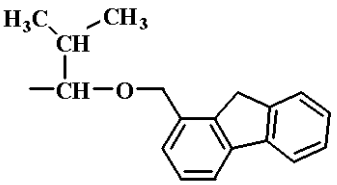
(A-2)-63



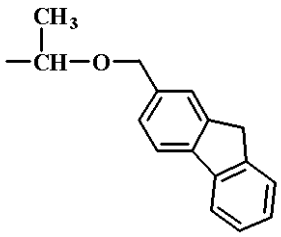
(A-2)-64



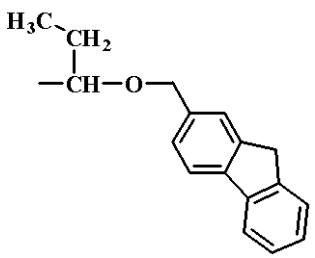
(A-2)-65



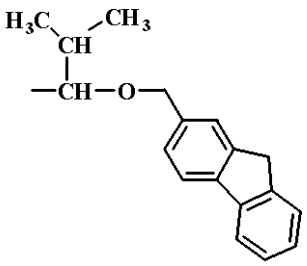
(A-2)-66



(A-2)-67



(A-2)-68



(A-2)-69

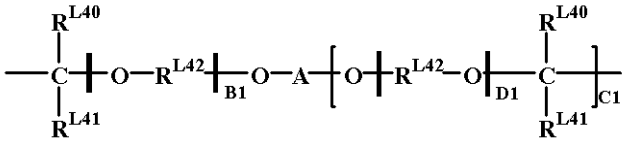
【００９２】

上記式（Ａ－２）で示される酸不安定基のうち、環状のものとしては、テトラヒドロフラン－２－イル基、２－メチルテトラヒドロフラン－２－イル基、テトラヒドロピラン－２－イル基、２－メチルテトラヒドロピラン－２－イル基等を例示できる。

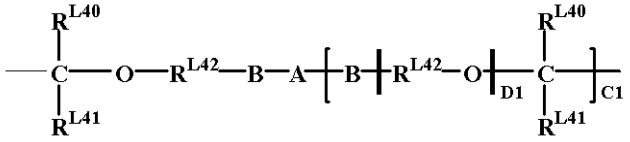
【００９３】

また、下記一般式（Ａ－２ａ）あるいは（Ａ－２ｂ）で表される酸不安定基によって、ベース樹脂である上記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂が、分子間あるいは分子内で架橋されていてもよい。

【化３０】



(A-2a)



(A-2b)

【００９４】

上記式中、R^{L40}、R^{L41}は水素原子又は炭素数１～８の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキル基であるか、あるいはR^{L40}とR^{L41}は結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよい。環を形成する場合にはR^{L40}、R^{L41}は炭素数１～８の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。R^{L42}は炭素数１～１０の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキレン基である。Ｂ１、Ｄ１は０又は１～１０、好ましくは０又は１～５の整数である。また、Ｃ１は１～７、好ましくは１～３の整数である。

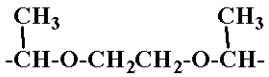
【００９５】

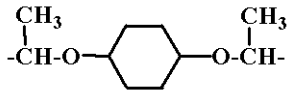
上記式中、Ａは（Ｃ１＋１）価の炭素数１～５０の脂肪族若しくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はヘテロ環基であり、これらの基にはヘテロ原子が介在してもよく、これらの基の炭素原子に結合する水素原子の一部がヒドロキシ基、カルボキシル基、カルボニル基、又はフッ素原子によって置換されていてもよい。また、Ａは好ましくは、２～４価の炭素数１～２０の直鎖状、分岐状、若しくは環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、又は炭素数６～３０のアリーレン基であり、これらの基にはヘテロ原子が介在していてもよい。また、これらの基の炭素原子に結合する水素原子の一部がヒドロキシ基、カルボキシル基、アシル基、又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。また、Ｂは－ＣＯ－Ｏ－、－ＮＨＣＯ－Ｏ－、又は－ＮＨＣＯＮＨ－で示される基である。

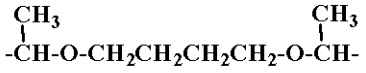
【００９６】

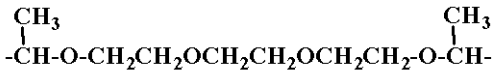
上記一般式（Ａ－２ａ）、（Ａ－２ｂ）で示される架橋型アセタール基として、具体的には下記式（Ａ－２）－７０～（Ａ－２）－７７のものを例示できる。

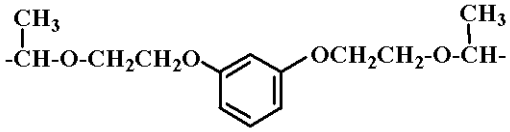
【化３１】

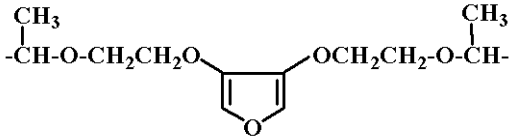

(A-2)-70

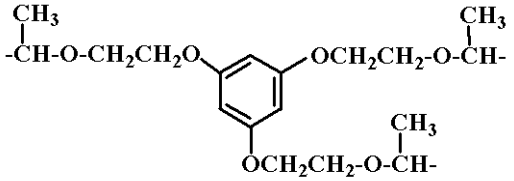

(A-2)-71

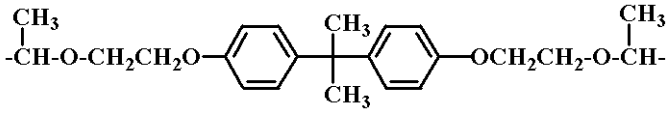

(A-2)-72


(A-2)-73


(A-2)-74


(A-2)-75


(A-2)-76


(A-2)-77

【００９７】

次に、上記式（Ａ－３）においてＲ^{Ｌ３４}、Ｒ^{Ｌ３５}、Ｒ^{Ｌ３６}は炭素数１～２０の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基等の１価の炭化水素基又は炭素数２～２０の直鎖状、分岐状、又は環状のアルケニル基である。また、これらの基は酸素、硫黄、窒素、フッ素等のヘテロ原子を含んでもよく、Ｒ^{Ｌ３４}とＲ^{Ｌ３５}、Ｒ^{Ｌ３４}とＲ^{Ｌ３６}、Ｒ^{Ｌ３５}とＲ^{Ｌ３６}とは互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に、炭素数３～２０の脂環を形成してもよい。

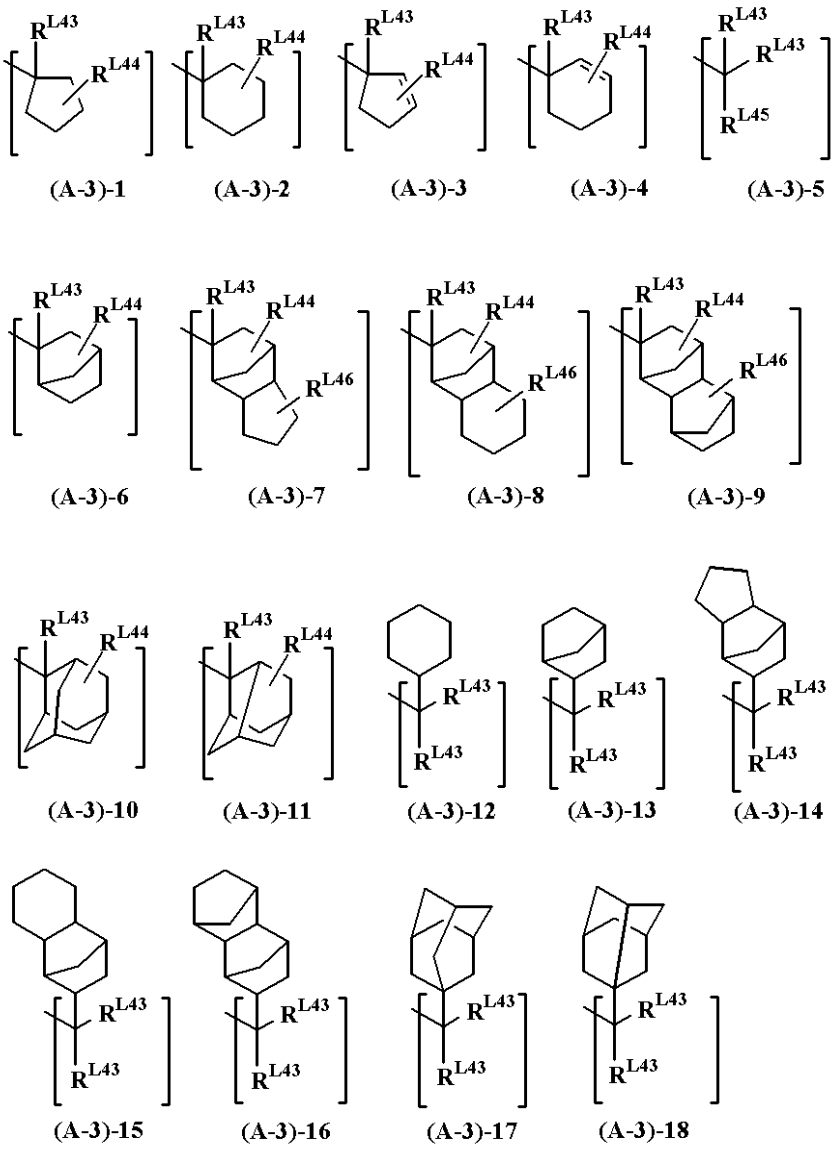
【００９８】

上記式（Ａ－３）で示される三級アルキル基としては、ｔｅｒｔ－ブチル基、トリエチルカルビル基、１－エチルノルボニル基、１－メチルシクロヘキシル基、１－エチルシクロペンチル基、２－（２－メチル）アダマンチル基、２－（２－エチル）アダマンチル基、ｔｅｒｔ－アミル基等を例示できる。

【００９９】

更に、三級アルキル基として、下記に示す式（Ａ－３）－１～（Ａ－３）－１８を具体的に例示できる。

【化３２】



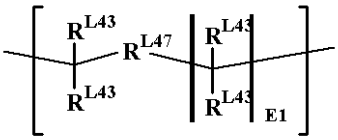
【０１００】

上記式（Ａ－３）－１～（Ａ－３）－１８中、R^{L43}は同一又は異種の炭素数１～８の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基、又は炭素数６～２０のフェニル基等のアリール基である。R^{L44}、R^{L46}は水素原子又は炭素数１～２０の直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基である。R^{L45}は炭素数６～２０のフェニル基等のアリール基である。

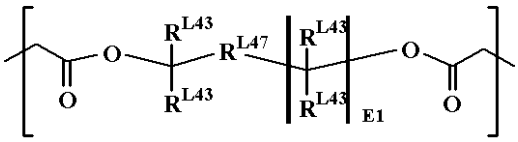
【０１０１】

更に、下記式（Ａ－３）－１９、（Ａ－３）－２０に示すように、２価以上のアルキレン基、アリーレン基であるR^{L47}を含み、ポリマーの分子内あるいは分子間が架橋されていてもよい。Ｅ１は０～８、好ましくは０～６の整数である。

【化３３】



(A-3)-19



(A-3)-20

【０１０２】

また、上記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂は、上述のビスナフトール誘導体以外のモノマーと共縮合されたものであってもよい。共縮合に使用できるモノマーとしては具体的には、フェノール、ｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、２，３－ジメチルフェノール、２，５－ジメチルフェノール、３，４－ジメチルフェノール、３，５－ジメチルフェノール、２，４－ジメチルフェノール、２，６－ジメチルフェノール、２，３，５－トリメチルフェノール、３，４，５－トリメチルフェノール、２－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、３－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、４－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、２－フェニルフェノール、３－フェニルフェノール、４－フェニルフェノール、３，５－ジフェニルフェノール、２－ナフチルフェノール、３－ナフチルフェノール、４－ナフチルフェノール、４－トリチルフェノール、レゾルシノール、２－メチルレゾルシノール、４－メチルレゾルシノール、５－メチルレゾルシノール、カテコール、４－ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、２－メトキシフェノール、３－メトキシフェノール、２－プロピルフェノール、３－プロピルフェノール、４－プロピルフェノール、２－イソプロピルフェノール、３－イソプロピルフェノール、４－イソプロピルフェノール、２－メトキシ－５－メチルフェノール、２－ｔｅｒｔ－ブチル－５－メチルフェノール、ピロガロール、チモール、イソチモール、４，４’－（９Ｈ－フルオレン－９－イリデン）ビスフェノール、２，２’ジメチル－４，４’－（９Ｈ－フルオレン－９－イリデン）ビスフェノール、２，２’ジアリル－４，４’－（９Ｈ－フルオレン－９－イリデン）ビスフェノール、２，２’ジフルオロ－４，４’－（９Ｈ－フルオレン－９－イリデン）ビスフェノール、２，２’ジフェニル－４，４’－（９Ｈ－フルオレン－９－イリデン）ビスフェノール、２，２’ジメトキシ－４，４’－（９Ｈ－フルオレン－９－イリデン）ビスフェノール、２，３，２’，３’－テトラヒドロ－（１，１’）－スピロビインデン－６，６’－ジオール、３，３，３’，３’－テトラメチル－２，３，２’，３’－テトラヒドロ－（１，１’）－スピロビインデン－６，６’－ジオール、３，３，３’，３’，４，４’－ヘキサメチル－２，３，２’，３’－テトラヒドロ－（１，１’）－スピロビインデン－６，６’－ジオール、２，３，２’，３’－テトラヒドロ－（１，１’）－スピロビインデン－５，５’－ジオール、５，５’－ジメチル－３，３，３’，３’－テトラメチル－２，３，２’，３’－テトラヒドロ－（１，１’）－スピロビインデン－６，６’－ジオール、１，２－ジヒドロキシナフタレン、１，３－ジヒドロキシナフタレン、１，４－ジヒドロキシナフタレン、１，５－ジヒドロキシナフタレン、１，６－ジヒドロキシナフタレン、１，７－ジヒドロキシナフタレン、１，８－ジヒドロキシナフタレン、２，３－ジヒドロキシナフタレン、２，４－ジヒドロキシナフタレン、２，５－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、２，８－ジヒドロキシナフタレン、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、６－メトキシ－２－ナフトール、３－メトキシ－２－ナフトール、１，４－ジメトキシナフタレン、１，５－ジメトキシナフタレン、１，６－ジメトキシナフタレン、１，７－ジメトキシナフタレン、１，８－ジメトキシナフタレン、２，３－ジメトキシナフタレン、２，６－ジメトキシナフタレン、２，７－ジメトキシナフタレン、３－ヒドロキシ－ナフタレ

ン－２－カルボン酸メチル、ナフタレン、１－メチルナフタレン、２－メチルナフタレン、１，２－ジメチルナフタレン、１，３－ジメチルナフタレン、１，４－ジメチルナフタレン、１，５－ジメチルナフタレン、１，６－ジメチルナフタレン、１，７－ジメチルナフタレン、１，８－ジメチルナフタレン、２，３－ジメチルナフタレン、２，６－ジメチルナフタレン、２，７－ジメチルナフタレン、１－エチルナフタレン、２－エチルナフタレン、１－プロピルナフタレン、２－プロピルナフタレン、１－ブチルナフタレン、２－ブチルナフタレン、１－フェニルナフタレン、１－シクロヘキシルナフタレン、１－シクロペンチルナフタレン、インデン、ヒドロキシアントラセン、アセナフチレン、アセナフテン、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、１，５－ジメチルナフタレン、置換又は非置換のフェノールフタレイン、フェノールレッド、クレゾールフタレイン、クレゾールレッド、チモールフタレイン、４－フルオロフェノール、３－フルオロフェノール、２－フルオロフェノール、４－トリフルオロメチルフェノール、２，３－ジフルオロフェノール、２，４－ジフルオロフェノール、２，５－ジフルオロフェノール、２，６－ジフルオロフェノール、３，４－ジフルオロフェノール、３，５－ジフルオロフェノール、２，３，４－トリフルオロフェノール、２，３，６－トリフルオロフェノール、３，４，５－トリフルオロフェノール、４－トリフルオロメトキシフェノール、３－トリフルオロメトキシフェノール、２－トリフルオロメトキシフェノール、４－トリフルオロメチルチオフェノール、３－トリフルオロメチルチオフェノール、２－トリフルオロメチルチオフェノール、２，３－ジトリフルオロフェノール、２，４－ジトリフルオロフェノール、２，５－ジトリフルオロフェノール、２，６－ジトリフルオロフェノール、３，４－ジトリフルオロフェノール、３，５－ジトリフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール、３－トリフルオロメチルフェノール、２－トリフルオロメチルフェノール、４－（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－プロパノール）フェノール、３－（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－プロパノール）フェノール、３，５－ジ（１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロ－２－プロパノール）フェノール等を例示できる。

【０１０３】

上記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂を合成する際には、上述の置換又は非置換のビスナフトール誘導体に、必要に応じてその他のモノマーを加え、そこにアルデヒドを加えてノボラック化して重合させる。ノボラック化することによって分子量が増大し、ベーク時の低分子量体によるアウトガスやパーティクルの発生を抑えることができる。

【０１０４】

上記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂の合成に使用可能なアルデヒドとしては、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、メトキシベンズアルデヒド、フェニルベンズアルデヒド、トリチルベンズアルデヒド、シクロヘキシルベンズアルデヒド、シクロペンチルベンズアルデヒド、ｔｅｒｔ－ブチルベンズアルデヒド、ナフタレンアルデヒド、ヒドロキシナフタレンアルデヒド、アントラセンアルデヒド、フルオレンアルデヒド、ピレンアルデヒド、メトキシナフタレンアルデヒド、ジメトキシナフタレンアルデヒド、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、ナフタレンアセトアルデヒド、置換又は非置換のカルボキシルナフタレンアセトアルデヒド、α－フェニルプロピルアルデヒド、β－フェニルプロピルアルデヒド、ｏ－ヒドロキシベンズアルデヒド、ｍ－ヒドロキシベンズアルデヒド、ｐ－ヒドロキシベンズアルデヒド、ｏ－クロロベンズアルデヒド、ｍ－クロロベンズアルデヒド、ｐ－クロロベンズアルデヒド、ｏ－ニトロベンズアルデヒド、ｍ－ニトロベンズアルデヒド、ｐ－ニトロベンズアルデヒド、ｏ－メチルベンズアルデヒド、ｍ－メチルベンズアルデヒド、ｐ－メチルベンズアルデヒド、ｐ－エチルベンズアルデヒド、ｐ－ｎ－ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、フランカルボキシアルデヒド、チオフェンアルデヒド等を例示できる。これらのうち、特にホルムアルデヒドが好適である。

【０１０５】
上記のアルデヒドは、単独又は２種以上を組み合わせて用いることができる。また、上記アルデヒドの使用量は、置換又は非置換のビスナフトール誘導体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。
【０１０６】
上記のビスナフトール誘導体と上記アルデヒドの縮合反応に、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等を例示できる。これらの酸性触媒の使用量は、ビスナフトール誘導体１モルに対して1×10^{-5}～5×10^{-1}モルが好適である。
【０１０７】
上記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂としては、重量平均分子量で分子量が４００～２０，０００の範囲のものが好ましい。更に好ましくは５００～１０，０００の範囲のものであり、特に好ましくは６００～１０，０００の範囲のものである。分子量が小さい方が埋め込み特性に優れるが、ベーク時にアウトガスが発生しやすくなるので、埋め込み特性とアウトガス発生の観点で最適化することが好ましい。
【０１０８】
埋め込み特性とアウトガス低減を両立させるためには、本発明のレジスト下層膜材料が、上記一般式（１）で示される繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーの１質量部に対して、上記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂と上記一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体を合計５～１００質量部の割合で混合することが好ましい。このような割合にすることで、前記一般式（１）で示される少なくとも１個以上のフッ素原子を含む繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーの樹脂層によるアウトガスの低減と、前記一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体による埋め込み特性の向上を、特にバランスよく達成することができる。
【０１０９】
また、上記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂を製造した際、反応溶液には未重合の置換又は非置換のビスナフトール誘導体（モノマー）や、２量体、３量体等の低分子量体が含まれている場合がある。これらの未重合のモノマーや低分子量体はアウトガス発生の一因となるため、埋め込み特性とアウトガス低減の両立の観点から、出来る限り除去することが好ましい。なお、モノマー成分を添加する場合には、上記のようにして未重合のモノマーや低分子量体を除去した後、別途所望の量のモノマー成分を添加することが好ましい。
【０１１０】
本発明のレジスト下層膜材料は、上記一般式（１）で示される少なくとも１個以上のフッ素原子を含む繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーと、上記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂及び下記一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体のいずれか又は両方を含有するものであるが、これら以外の樹脂をブレンドすることもできる。ブレンド可能な樹脂としては、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、２，４－ジメチルフェノール、２，５－ジメチルフェノール、２，６－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、２，３，５－トリメチルフェノール、３，４，５－トリメチルフェノール、２－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、３－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、４－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、２－フェニルフェノール、３－フェニルフェノール、４－フェニルフェノール、３，５－ジフェニルフェノール、２－ナフチルフェノール、３－ナフチルフェノール、４－ナフチルフェノール、４－トリチルフェノール、レゾルシノール、２－メチルレゾルシノール、４－メチルレゾルシノール、５－メチルレゾルシノール、カテコール、４－ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、２－メトキシフェノール、３－メトキシフェノール、２－プロピルフェノール、３－プロピルフェノール、４－プロピルフェノール、２－イソプロピルフェノール、３－イソプロピルフェノール、４－イソプ

ロピルフェノール、２－メトキシ－５－メチルフェノール、２－ｔｅｒｔ－ブチル－５－メチルフェノール、ピロガロール、チモール、イソチモール、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、フェノールフタレイン、フェノールレッド、クレゾールフタレイン、クレゾールレッド、チモールフタレイン、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、トリスフェノールとアルデヒドとの反応によるノボラック樹脂等を例示できる。更には、フェノール化合物を、アルデヒドを用いずに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、リモネンと共重合させた樹脂等を例示できる。

【０１１１】

更に、モノマー成分として、上記一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体以外にも、ヒドロキシスチレン、アルコキシスチレン、ヒドロキシビニルナフタレン、アルコキシビニルナフタレン、（メタ）アクリレート類、ビニルエーテル類、無水マレイン酸、無水イタコン酸等から選ばれる化合物を添加することができる。また、置換又は非置換のナフトール類の化合物を添加することもできる。

【０１１２】

また、本発明のレジスト下層膜材料には、高炭素樹脂を併用してもよく、このような樹脂としては、特開２００４－２０５６５８号公報、同２００４－２０５６７６号公報、同２００４－２０５６８５号公報、同２００４－２７１８３８号公報、同２００４－３５４５５４号公報、同２００５－１０４３１号公報、同２００５－４９８１０号公報、同２００５－１１４９２１号公報、同２００５－１２８５０９号公報、同２００５－２５０４３４号公報、同２００６－０５３５４３号公報、同２００６－２２７３９１号公報、同２００６－２５９２４９号公報、同２００６－２５９４８２号公報、同２００６－２８５０９５号公報、同２００６－２９３２０７号公報、同２００６－２９３２９８号公報、同２００７－１４０４６１号公報、同２００７－１７１８９５号公報、同２００７－１９９６５３号公報、同２００７－３１６２８２号公報、同２００８－２６６００号、同２００８－６５３０３号公報、同２００８－９６６８４号公報、同２００８－２５７１８８号公報、同２０１０－１６０１８９号公報、同２０１０－１３４４３７号公報、同２０１０－１７００１３号公報、同２０１０－２７１６５４号公報、同２００８－１１６６７７号公報、同２００８－１４５５３９号公報に記載のレジスト下層膜材料に使用されている樹脂を例示できる。

【０１１３】

［有機溶剤］

本発明のレジスト下層膜材料には、更に有機溶剤を使用してもよい。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、上記のノボラック樹脂等のベース樹脂、モノマー成分、更には後述の酸発生剤、架橋剤等の添加剤が溶解するものであれば特に制限はない。具体的には、特開２００７－１９９６５３号公報中の（００９１）～（００９２）段落に記載されている溶剤を添加することができる。

【０１１４】

［架橋剤］

レジスト下層膜としては、レジスト下層膜上に珪素含有中間層膜材料あるいはレジスト上層膜材料をディスペンスしたときに、珪素含有中間層膜材料あるいはレジスト上層膜材料に溶解しないことと、珪素含有中間層膜あるいはレジスト上層膜とミキシングしない特性が必要である。そのため、本発明のレジスト下層膜材料には、塗布後のベークで架橋させるために架橋剤を添加することが好ましい。

【０１１５】

本発明で使用可能な架橋剤としては、メチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロ

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、ウレア化合物、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、若しくはアジド化合物、又はアルケニルエーテル基等の２重結合を含む化合物等を例示できる。これらは添加剤として用いてもよいが、ポリマー側鎖にペンダント基として導入してもよい。また、ヒドロキシ基を含む化合物も架橋剤として用いることができる。

【０１１６】

前記架橋剤の具体例のうち、更にエポキシ化合物としては、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等を例示できる。メラミン化合物としては、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又はその混合物、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等を例示できる。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、又はその混合物、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、又はその混合物等を例示できる。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、又はその混合物等を例示できる。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等を例示できる。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例示でき、アジド化合物としては、１，１’－ビフェニル－４，４’－ビスアジド、４，４’－メチリデンビスアジド、４，４’－オキシビスアジド等を例示できる。

【０１１７】

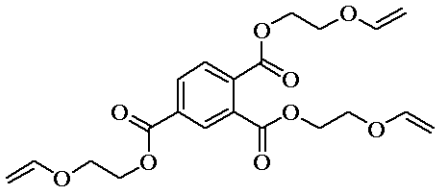
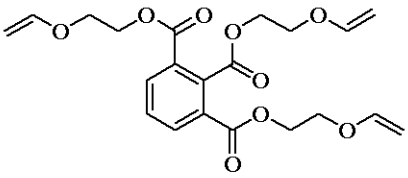
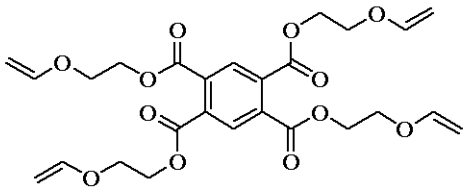
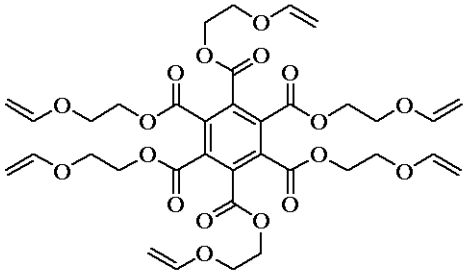
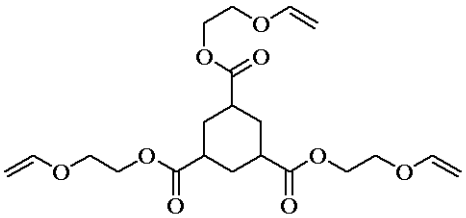
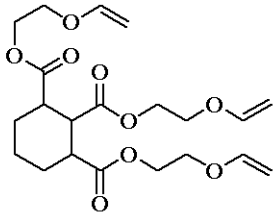
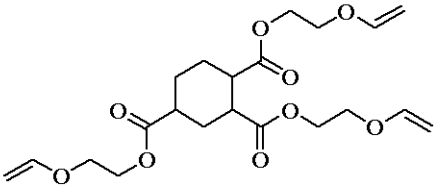
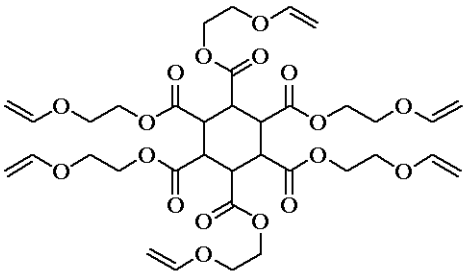
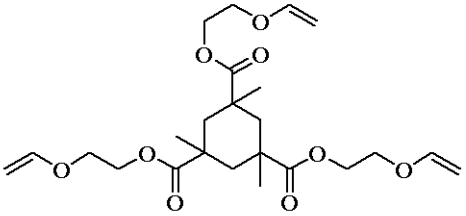
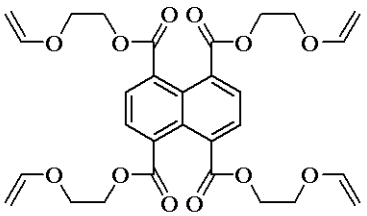
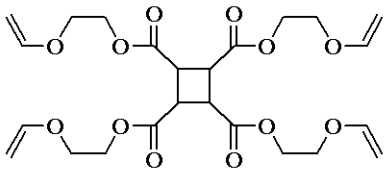
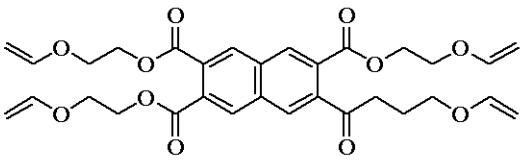
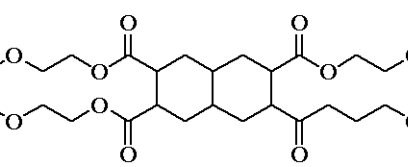
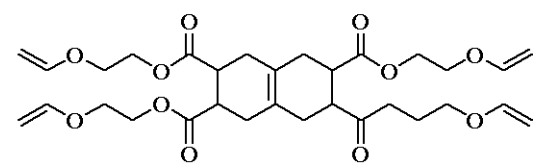
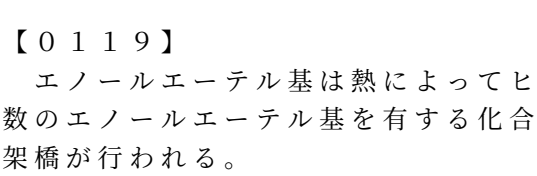
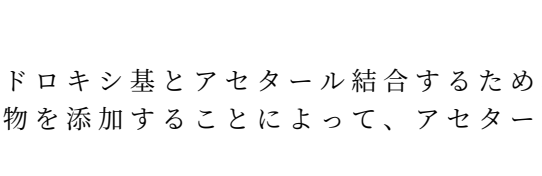
また、アセタール基によって架橋を形成する架橋剤としては、分子内に複数のエノールエーテル基を有する化合物を例示できる。分子内に少なくとも２つ以上のエノールエーテル基を有する架橋剤としては、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、１，２－プロパンジオールジビニルエーテル、１，４－ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、１，４－シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレングリコールジプロペニルエーテル、トリエチレングリコールジプロペニルエーテル、１，２－プロパンジオールジプロペニルエーテル、１，４－ブタンジオールジプロペニルエーテル、テトラメチレングリコールジプロペニルエーテル、ネオペンチルグリコールジプロペニルエーテル、トリメチロールプロパントリプロペニルエーテル、ヘキサンジオールジプロペニルエーテル、１，４－シクロヘキサンジオールジプロペニルエーテル、ペンタエリスリトールトリプロペニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラプロペニルエーテル、ソルビトールテトラプロペニルエーテル、ソルビトールペンタプロペニルエーテル、トリメチロールプロパントリプロペニルエーテル等が例示される。

【０１１８】

更には分子内に複数のエノールエーテル基を有する化合物の架橋剤として、下記に示さ

れる化合物も例示できる。

【化３４】

【０１１９】

エノールエーテル基は熱によってヒドロキシ基とアセタール結合するため、分子内に複数のエノールエーテル基を有する化合物を添加することによって、アセタール基による熱架橋が行われる。

【０１２０】

なお、分子内に少なくとも２つ以上のオキシランを含有する酸脱離性の３級エステル基を有する架橋剤を添加することもできる。このような架橋剤としては具体的には、特開２００６－９６８４８号公報に記載のものを例示できる。このような架橋剤を用いると、特開２００１－２２６４３０号公報に示されるようにオキシランが熱によって架橋し、３級エステル部分が酸によって分解する。

【０１２１】

また、本発明のレジスト下層膜材料は、上記のような架橋剤を添加しなくてもスピンコート後３００℃以上の加熱によって架橋させることができる。この場合は酸化カップリング反応によってポリマー同士が結合する。

【０１２２】

［酸発生剤］

また、本発明のレジスト下層膜材料には、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。酸発生剤としては、具体的には、特開２００７－１９９６５３号公報の（００６１）～（００８５）段落に記載されている材料を挙げることができる。

【０１２３】

以上説明したような本発明のレジスト下層膜材料を用いれば、上記一般式（１）で示される少なくとも１個以上のフッ素原子を含む繰り返し単位を有するアクリロニトリルポリマーの樹脂層がレジスト下層膜表面に形成され、このフッ素原子を含む層の存在によって、レジスト下層膜裁量を高温でベークした場合でも、アウトガスの発生を抑えることができる。また、レジスト下層膜材料に上記一般式（３）で示されるビスナフトール誘導体をモノマー成分として加えることによって、アウトガスの発生の抑制と段差基板の埋め込み特性の向上を両立させることができる。

【０１２４】

＜パターン形成方法＞

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、被加工基板上に上述の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形成し、該レジスト下層膜上に珪素含有中間層膜材料を用いて珪素含有中間層膜を形成し、該珪素含有中間層膜上にレジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成し、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珪素含有中間層膜にエッチングでパターンを転写し、該パターンが転写された珪素含有中間層膜をマスクにして前記レジスト下層膜にエッチングでパターンを転写し、更に、該パターンが転写されたレジスト下層膜をマスクにして前記被加工基板にエッチングでパターンを形成するパターン形成方法を提供する。

【０１２５】

以下、本発明のパターン形成方法の一例について、図面を参照しながら説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【０１２６】

図１は、珪素含有中間層膜材料を用いた、本発明の３層プロセスのパターン形成方法の一例を示すフロー図である。図１のフロー図に示されるパターン形成方法では、まず、Ｉ－ｉ）基板１上の被加工層２の上に本発明のレジスト下層膜材料をコーティングしてレジスト下層膜３を形成し、レジスト下層膜３上に珪素含有中間層膜材料をコーティングして珪素含有中間層膜４を形成し、珪素含有中間層膜４上にレジスト上層膜材料をコーティングして、レジスト上層膜５を形成する。次に、Ｉ－ｉｉ）レジスト上層膜５のパターン回路領域６を露光し、Ｉ－ｉｉｉ）現像して前記レジスト上層膜５にレジストパターンを形成し（ポジ型レジストの場合）、Ｉ－ｉｖ）レジストパターンが形成されたレジスト上層膜５をマスクにして珪素含有中間層膜４にエッチングでパターンを転写し、Ｉ－ｖ）パターンが転写された珪素含有中間層膜４をマスクにしてレジスト下層膜３にエッチングでパ

ターンを転写し、Ｉ－ｖｉ）更に、パターンが転写されたレジスト下層膜３をマスクにして被加工層２にエッチングでパターンを形成する。

【０１２７】

［被加工基板］

被加工基板としては、特に限定されないが、例えば基板上に被加工層が形成されたものを用いることができる。基板としては、特に限定されるものではなく、Ｓｉ、α－Ｓｉ、ｐ－Ｓｉ、SiO_2、ＳｉＮ、ＳｉＯＮ、Ｗ、ＴｉＮ、Ａｌ等で被加工層と異なる材質のものを好適に用いることができる。また、被加工層としては、Ｓｉ、SiO_2、ＳｉＯＮ、ＳｉＮ、ｐ－Ｓｉ、α－Ｓｉ、Ｗ、Ｗ－Ｓｉ、Ａｌ、Ｃｕ、Ａｌ－Ｓｉ等及び及び種々のＬｏｗ－ｋ膜（低誘電膜）、及びそのエッチングストッパー膜、あるいはＦｉｎ－ＦＥＴの段差基板などを好適に用いることができ、被加工層の厚さとしては、１０～１０，０００ｎｍが好ましく、２０～５，０００ｎｍが特に好ましい。

【０１２８】

被加工基板とレジスト下層膜との間に、被加工基板を加工するためのハードマスクを形成しても良く、ハードマスクとしては被加工基板がSiO_2系の絶縁膜基板の場合はＳｉＮ、ＳｉＯＮ、ｐ－Ｓｉ、α－Ｓｉ、Ｗ、Ｗ－Ｓｉ、アモルファスカーボン等が用いられる。被加工基板がｐ－Ｓｉ、Ｗ－Ｓｉ、Ａｌ－Ｓｉ等のゲート電極の場合はSiO_2、ＳｉＮ、ＳｉＯＮ等が用いられる。

【０１２９】

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の上には、珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等の金属から選ばれる元素を含有する中間層膜が好適である。その中間層膜の上にレジスト上層膜を設けるトライレイヤープロセスが好ましく用いられる。トライレイヤー用の中間層膜に含有される元素としては、珪素が最も好ましい。

【０１３０】

［珪素含有中間層膜］

珪素含有中間層膜の材料としては、特に限定されないが、特開２００７－３０２８７３号公報に記載の露光波長に吸収を有するシルセスキオキサン系の材料を用いることができる。また、珪素含有中間層膜は、スピンコートによって形成される。珪素含有中間層膜材料をスピンコートした後に１５０～３００℃の温度でベークして、珪素酸化膜からなる珪素含有中間層膜を形成することができる。

【０１３１】

トライレイヤープロセスに適用した場合の珪素含有中間層膜の反射防止効果に最適な光学定数（ｎ、ｋ値）は、ｎ値が１．５～１．９、ｋ値が０．１５～０．３、膜厚が２０～１３０ｎｍの範囲である。また、レジスト下層膜としては、ｎ値が１．３～１．８、ｋ値が０．２～０．８、膜厚が５０以上のものが最適である。

【０１３２】

［レジスト上層膜］

レジスト上層膜材料としては、特に限定されないが、例えば特開平９－７３１７３号公報、特開２０００－３３６１２１号公報に示されるような公知の炭化水素系からなるベースポリマーを使用することができる。なお、レジスト上層膜の厚さは特に制限されないが、２０～５００ｎｍのものが好ましく、特に３０～４００ｎｍのものが好ましい。

【０１３３】

上記レジスト上層膜材料を用いてレジスト上層膜を形成する場合、前記レジスト下層膜を形成する場合と同様に、スピンコート法等が好適である。レジスト上層膜をスピンコート法等で形成した後に行うプリベークは、８０～１８０℃で、１０～３００秒の範囲が好ましい。

【０１３４】

また、珪素含有中間層膜に代わって、無機ハードマスク中間層膜を形成する際には、図２のＩＩ－ｉ）に示すように、レジスト下層膜３とレジスト上層膜５の間に、珪素酸化膜、珪素窒化膜、珪素酸化窒化膜、珪素炭化膜、ポリシリコン膜、窒化チタン膜、酸化チタ

ン膜、炭化チタン膜、酸化ジルコニウム膜、又は酸化ハフニウム膜から選ばれる無機ハードマスク中間層膜７を形成してもよい。

【０１３５】

［無機ハードマスク中間層膜］

無機ハードマスク中間層膜の材料としては、特に限定されない。珪素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等の金属から選ばれる元素を含有する無機ハードマスク中間層膜、特にはチタン含有中間膜については特開２０１４－１７８６０２号公報に記載の材料を用いることができる。レジスト下層膜上に無機ハードマスク中間層膜を形成し、その上にレジスト上層膜を設けてトライレイヤープロセスとすることができる。無機ハードマスク中間層膜材料としては、特にｐ－Ｓｉ、ＳｉＮ、ＳｉＯＮ、ＳｉＣ、ＴｉＮ、TiO_2、ＴｉＣ、ZrO_2、HfO_2が好適である。

【０１３６】

無機ハードマスク中間層膜の形成は、ＣＶＤ法、ＡＬＤ法、又はスパッタリング法等によって行うことができ、膜形成時に３００～８００℃の加熱を行う。このため、ＣＶＤ法やスパッタリング時のレジスト下層膜からのアウトガスの発生を防止するために、予めレジスト下層膜に対し、３００～８００℃の加熱を行っておくとよい。この時にアウトガスが多量に発生するとホットプレートの天板に汚れが付着し、天板に付着したものがウェハー表面に降り落ちると欠陥の原因となるが、本発明のレジスト下層膜材料は上述のように、高温ベーク時のアウトガスの発生を抑えることができるためこのような無機ハードマスク中間層膜を形成する場合にも適用可能である。

【０１３７】

また、無機ハードマスク中間層膜の上に有機反射防止膜を形成して、４層レジスト膜とする場合には、図３のＩＩＩ－ｉ）に示すように、無機ハードマスク中間層膜７上に有機反射防止膜材料をコーティングして有機反射防止膜８を形成してもよい。この場合は４層プロセスとなる。

【０１３８】

［有機反射防止膜］

有機反射防止膜材料としては、特に限定されず、公知のものを使用できる。

【０１３９】

更に、炭化水素膜と、その上に珪素含有中間層膜を形成して５層レジスト膜とする場合、図４のＩＶ－ｉ）に示すように、無機ハードマスク中間層膜７上に炭化水素膜材料を用いて炭化水素膜９をスピンコートで形成し、その上に珪素含有中間層膜材料を用いて珪素含有中間層膜４を形成してもよい。この場合は５層プロセスとなる。

【０１４０】

［炭化水素膜］

炭化水素膜材料としては、特に限定されず、公知のものを使用できる。

【０１４１】

［パターンの形成］

（３層プロセス）

まず、本発明のレジスト下層膜材料を用いたレジスト下層膜の形成方法について説明する。通常のフォトレジスト膜の形成法と同様に、スピンコート法等で基板上に形成することが可能である。スピンコート法等でレジスト下層膜材料を上記の被加工基板上に塗布し、レジスト下層膜を形成した後、有機溶剤を蒸発させて、レジスト上層膜とのミキシングを防止するため、あるいは架橋反応を促進させるためにベークをすることが好ましい。ベーク温度は８０～８００℃の範囲内で、１０～３００秒の範囲内が好ましい。なお、このレジスト下層膜の厚さは適宜選定されるが、５～１００，０００ｎｍとすることが好ましく、特に１０～５０，０００ｎｍとすることが好ましい。このような厚さにすれば、高い反射防止効果を得ることができる。

【０１４２】

３層プロセスの場合、図１中のＩ－ｉ）に示したように、基板１の上に積層された被加

工層２上にレジスト下層膜３を形成した後、珪素含有中間層膜４を形成し、その上にレジスト上層膜５を形成する。

【０１４３】

また、レジスト上層膜の上にレジスト保護膜を形成することもできる。レジスト保護膜は、液浸露光を行う際、レジスト上層膜からの酸発生剤等の添加剤の溶出を防ぐ目的及び滑水性を向上させる目的で設ける場合がある。また、レジスト保護膜を、反射防止機能を有するものとすることもできる。レジスト保護膜としては、水溶性のものと非水溶性のものがある。非水溶性のレジスト保護膜としては、アルカリ現像液に溶解するものとアルカリ現像液に溶解せず、有機溶剤で剥離する材料があるが、前者の方がレジストの現像と同時に剥離可能である分だけプロセス的なメリットがあり、好ましい。有機溶剤現像によるネガパターン形成に適用する場合は、後者の溶剤剥離型は現像と同時に剥離可能である。アルカリ現像液に可溶な場合は、αトリフルオロメチルヒドロキシ基を有する高分子化合物を炭素数４以上の高級アルコールや炭素数８～１２のエーテル化合物に溶解したものが用いられる。

【０１４４】

レジスト保護膜の形成方法としては、プリベーク後のレジスト上層膜上に保護膜材料をスピンコートし、プリベークによって形成する。レジスト保護膜の膜厚としては１０～２００ｎｍの範囲が好ましい。ドライ又は液浸露光後、ポストエクスポジュアーベーク（ＰＥＢ）を行い、アルカリ現像液で１０～３００秒間現像を行う。アルカリ現像液は２．３８質量％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液が一般的に広く用いられている。現像液に可溶のレジスト保護膜を用いた場合、レジスト保護膜の剥離とレジスト上層膜の現像を同時に行うことができる。

【０１４５】

レジスト上層膜のレジストパターンの形成は、常法に従って行うことができる。レジスト上層膜のパターン回路領域の露光を行い、ＰＥＢ、現像を行うことで、レジストパターンを得ることができる。珪素含有酸不安定基がペンダントされたポリマーに酸発生剤が添加された珪素含有中間層膜を適用した場合は、露光と現像によってレジストパターンの形成と同時に珪素含有中間層膜のパターンを得ることができる。

【０１４６】

このとき、ＰＥＢ前に、レジスト上層膜上に水が残っていると、ＰＥＢ中に水がレジスト上層膜中の酸を吸い出してしまい、パターン形成ができなくなる恐れがある。そのため、ＰＥＢ前にレジスト保護膜上の水を完全に除去するため、ＰＥＢ前のスピンドライ、乾燥空気や窒素による膜表面のパージ、あるいは露光後のステージ上の水回収に使用されるノズル形状や水回収プロセスの最適化などによって膜上の水を乾燥あるいは回収することが好ましい。

【０１４７】

まず、レジスト上層膜５のパターン回路領域６を露光し（図１、Ｉ－ｉｉ））、ＰＥＢ及び現像を行って、レジスト上層膜５にレジストパターンを形成する（図１、Ｉ－ｉｉｉ）。この得られたレジストパターンをマスクとして、ＣＦ系ガスを用いて珪素含有中間層膜４をエッチングして、珪素含有中間層膜４にパターンを転写する（図１、Ｉ－ｉｖ））。

【０１４８】

ここで、現像は、アルカリ水溶液を用いたパドル法、ディップ法等が用いられ、特には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い。まず、室温で１０秒～３００秒の範囲で現像液で処理し、その後純水でリンスし、スピンドライあるいは窒素ブロー等によって乾燥する。アルカリ現像によってポジ型レジストの露光部分が溶解し、ネガレジストの場合は露光部分が不溶化する。

【０１４９】

有機溶剤現像によってネガパターンを形成することもできる。この時に用いられる現像液は、２－オクタノン、２－ノナノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、４－ヘプタノ

ン、２－ヘキサノン、３－ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸ブテニル、酢酸イソアミル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、蟻酸イソブチル、蟻酸アミル、蟻酸イソアミル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸アミル、乳酸イソアミル、２－ヒドロキシイソ酪酸メチル、２－ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、蟻酸ベンジル、蟻酸フェニルエチル、３－フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸２－フェニルエチル等から選ばれる１種以上の溶剤である。

【０１５０】

次に、レジストパターンと珪素含有中間層膜のパターンをマスクとしてレジスト下層膜３に、酸素プラズマ等のドライエッチング等でパターンを転写する（図１、Ｉ－ｖ））。本発明のレジスト下層膜材料を用いて形成されたレジスト下層膜のドライエッチングは、酸素ガス又は水素ガスを含有するエッチングガスを用いて行うことが好ましい。また、酸素ガス又は水素ガスに加えて、Ｈｅ、Ａｒ等の不活性ガスや、ＣＯ、CO_2、NH_3、SO_2、N_2、NO_2ガス等を加えることも可能である。

【０１５１】

また、上記レジスト上層膜材料として、珪素原子を含有するポリマーを含まないものを用い、レジスト下層膜のエッチングを行う際に、酸素ガス又は水素ガスを含有するエッチングガスを用いることが好ましい。このようなエッチングガスを用いることで、レジスト上層膜の除去と、レジスト下層膜のエッチングを同時に行うことができる。

【０１５２】

更に、珪素含有中間層膜のパターンを除去した後、レジスト下層膜のパターンをマスクにして、被加工層２をエッチングして、パターンを形成する（図１、Ｉ－ｖｉ））。このとき、被加工層２がSiO_2、ＳｉＮ等であればフロン系ガスを含有するエッチングガスが、ポリシリコン（ｐ－Ｓｉ）やＡｌ、Ｗ等であれば塩素系又は臭素系ガスを含有するエッチングガスが好適である。イオンを打ち込む場合は被加工基板の加工は必ずしも必要ではなく、レジスト下層膜のパターンをマスクにしてイオンの打ち込みを行う。

【０１５３】

本発明の、無機ハードマスク膜を形成するトライレイヤーのパターン形成方法の一例を図２に示した。図２のフロー図に示されるパターン形成方法では、ＩＩ－ｉ）基板１上の被加工層２に本発明のレジスト下層膜材料をコーティングしてレジスト下層膜３を形成し、レジスト下層膜３上に無機ハードマスク膜材料をコーティングして無機ハードマスク中間層膜７を形成し、無機ハードマスク中間層膜７上にレジスト上層膜材料をコーティングして、レジスト上層膜５を形成し、ＩＩ－ｉｉ）パターン回路領域６を露光し、ＩＩ－ｉｉｉ）現像して前記レジスト上層膜５にレジストパターンを形成し（ポジ型レジストの場合）、ＩＩ－ｉｖ）レジストパターンが形成されたレジスト上層膜５をマスクにして無機ハードマスク膜７にエッチングでパターンを転写し、ＩＩ－ｖ）パターンが転写された無機ハードマスク中間層膜７をマスクにしてレジスト下層膜３にエッチングでパターンを転写し、ＩＩ－ｖｉ）更に、パターンが転写されたレジスト下層膜３をマスクにして被加工層２にエッチングでパターンを形成する。このとき、無機ハードマスク中間層膜のエッチングは常法に従って行えばよい。

【０１５４】

（４層プロセス）

次に、本発明の、４層プロセスのパターン形成方法について説明する。図３のフロー図に示されるパターン形成方法では、ＩＩＩ－ｉ）基板１上の被加工層２に本発明のレジスト下層膜材料をコーティングしてレジスト下層膜３を形成し、レジスト下層膜３上に無機ハードマスク膜材料をコーティングして無機ハードマスク中間層膜７を形成し、無機ハー

ドマスク中間層膜７上に有機反射防止膜材料をコーティングして有機反射防止膜８を形成し、有機反射防止膜８上にレジスト上層膜材料をコーティングして、レジスト上層膜５を形成して４層レジスト膜とし、ＩＩＩ－ｉｉ）パターン回路領域６を露光し、ＩＩＩ－ｉｉ）現像して前記レジスト上層膜５にレジストパターンを形成し（ポジ型レジストの場合）、ＩＩＩ－ｉｖ）レジストパターンが形成されたレジスト上層膜５をマスクにして有機反射防止膜８にエッチングでパターンを転写し、ＩＩＩ－ｖ）パターンが形成された有機反射防止膜８をマスクにして無機ハードマスク中間層膜７にエッチングでパターンを転写し、ＩＩＩ－ｖｉ）パターンが転写された無機ハードマスク膜７をマスクにしてレジスト下層膜３にエッチングでパターンを転写し、ＩＩＩ－ｖｉｉ）更に、パターンが転写されたレジスト下層膜３をマスクにして被加工層２にエッチングでパターンを形成する。

【０１５５】

このとき、有機反射防止膜のエッチングは常法に従って行えばよい。更に、有機反射防止膜のエッチングは、無機ハードマスク中間層膜７のエッチングと連続して行ってもよいし、また、有機反射防止膜８のみをエッチングしてから、エッチング装置を変えるなどして無機ハードマスク中間層膜７のエッチングを行ってもよい（図３、ＩＩＩ－ｉｖ）、ＩＩＩ－ｖ））。

【０１５６】

（５層プロセス）

次に、本発明の、５層プロセスのパターン形成方法について説明する。図４のフロー図に示されるパターン形成方法では、ＩＶ－ｉ）基板１上の被加工層２に本発明のレジスト下層膜材料をコーティングしてレジスト下層膜３を形成し、レジスト下層膜３上に無機ハードマスク中間層膜材料をコーティングして無機ハードマスク中間層膜７を形成し、無機ハードマスク中間層膜７上に炭化水素膜材料を用いて炭化水素膜９をスピンコートで形成し、炭化水素膜９上に珪素含有中間層膜材料を用いて珪素含有中間層膜４を形成し、珪素含有中間層膜４上にレジスト上層膜材料をコーティングして、レジスト上層膜５を形成して５層レジスト膜とし、ＩＶ－ｉｉ）パターン回路領域６を露光し、ＩＶ－ｉｉｉ）現像して前記レジスト上層膜５にレジストパターンを形成し（ポジ型レジストの場合）、ＩＶ－ｉｖ）レジストパターンが形成されたレジスト上層膜５をマスクにして珪素含有中間層膜４にエッチングでパターンを転写し、ＩＶ－ｖ）レジストパターンが形成された珪素含有中間層膜４をマスクにして炭化水素膜９にエッチングでパターンを転写し、ＩＶ－ｖｉ）パターンが転写された炭化水素膜９をマスクにして無機ハードマスク中間層膜７にエッチングでパターンを転写し、ＩＶ－ｖｉｉ）更に、パターンが転写された無機ハードマスク膜７をマスクにしてレジスト下層膜３にエッチングでパターンを転写し、ＩＶ－ｖｉｉｉ）更に、パターンが転写されたレジスト下層膜３をマスクにして被加工層２にエッチングでパターンを形成する。このとき、炭化水素膜のエッチングは常法に従って行えばよい。

【０１５７】

以上のように、本発明のレジスト下層膜材料を用いた本発明のパターン形成方法であれば、基板を十分に埋め込むことができ、かつアウトガスの発生を抑えることができるため、半導体装置等の製造工程における微細加工時の欠陥を大幅に低減することが可能となる。従って、本発明のレジスト下層膜及びパターン形成方法は、特に、共ピッチの細いトレンチパターンの埋め込みと、欠陥の発生源となるレジスト下層膜のベーク時のアウトガスの発生を抑えることが求められるＦｉｎ－ＦＥＴ等の３次元デバイスの製造などに好適である。

【実施例】

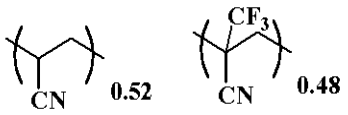
【０１５８】

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

【０１５９】

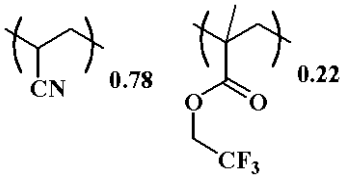
＜一般式（１）で示される少なくとも１個以上のフッ素原子を含む繰り返し単位を有する

アクリロニトリルポリマーの合成＞
【０１６０】
［合成例１－１］
２Ｌのフラスコに、アクリロニトリル５．３ｇ、２－トリフルオロメチルアクリロニトリル１２．１ｇを加え、溶媒としてはテトラヒドロフラン２０ｇを添加し、撹拌した。この反応容器を窒素雰囲気下で－７０℃まで冷却し、減圧脱気した後、窒素ブローを３回繰り返した。更に室温まで昇温させた後、重合開始剤としてＡＩＢＮ（アゾビスイソブチロニトリル）１．２ｇを加えて撹拌し、６０℃まで昇温させた後、１５時間反応させた。このようにして得られた反応溶液をイソプロピルアルコール１Ｌ溶液中に沈殿させ、濾過することで得られた白色固体を、６０℃で減圧乾燥し、白色重合体を得た。更にこの得られた重合体を、^{13}Ｃ，^{1}Ｈ－ＮＭＲ（核磁気共鳴）及びＧＰＣ（ゲル浸透クロマトグラフィー）で分析したところ、以下の分析結果となった。この得られた重合体をアクリロニトリルポリマー１とし、以下に示す。
【０１６１】
アクリロニトリルポリマー１
共重合組成比（モル比）
アクリロニトリル：２－トリフルオロメチルアクリロニトリル＝０．５２：０．４８
重量平均分子量（Ｍｗ）＝４５，３００
分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝２．２１
【化３５】



アクリロニトリルポリマー１

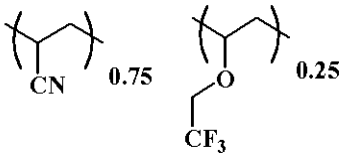
【０１６２】
［合成例１－２］
合成例１－１と同様にして、２Ｌのフラスコにアクリロニトリルの９．４ｇ、メタクリル酸２，２，２－トリフルオロエチル６．７ｇ、溶媒としてテトラヒドロフランを２０ｇ添加し、白色重合体を得た。更にこの得られた重合体を上記と同様にして分析したところ、以下の分析結果となった。この得られた重合体をアクリロニトリルポリマー２とし、以下に示す。
【０１６３】
アクリロニトリルポリマー２
共重合組成比（モル比）
アクリロニトリル：メタクリル酸２，２，２－トリフルオロエチル＝０．７８：０．２２
重量平均分子量（Ｍｗ）＝３１，３００
分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．９８
【化３６】



アクリロニトリルポリマー２

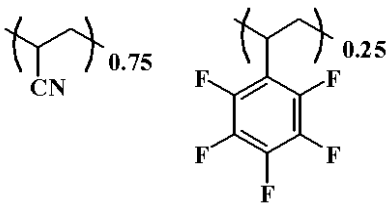
【０１６４】
［合成例１－３］
合成例１－１と同様にして、２Ｌのフラスコにアクリロニトリルの９．４ｇ、２，２，２－トリフルオロエチルビニルエーテル６．３ｇ、溶媒としてテトラヒドロフランを２０ｇ添加し、白色重合体を得た。更にこの得られた重合体を上記と同様にして分析したところ、以下の分析結果となった。この得られた重合体をアクリロニトリルポリマー３とし、

以下に示す。
【０１６５】
アクリロニトリルポリマー３
共重合組成比（モル比）
　アクリロニトリル：２，２，２－トリフルオロエチルビニルエーテル＝０．７５：０．２５
重量平均分子量（Ｍｗ）＝３８，８００
分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．９１
【化３７】



アクリロニトリルポリマー３

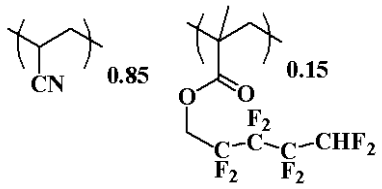
【０１６６】
［合成例１－４］
　合成例１－１と同様にして、２Ｌのフラスコにアクリロニトリルの９．４ｇ、２，３，４，５，６－ペンタフルオロスチレン７．６ｇ、溶媒としてテトラヒドロフランを２０ｇ添加し、白色重合体を得た。更にこの得られた重合体を上記と同様にして分析したところ、以下の分析結果となった。この得られた重合体をアクリロニトリルポリマー４とし、以下に示す。
【０１６７】
アクリロニトリルポリマー４
共重合組成比（モル比）
　アクリロニトリル：２，３，４，５，６－ペンタフルオロスチレン＝０．７５：０．２５
重量平均分子量（Ｍｗ）＝２３，１００
分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．８６
【化３８】



アクリロニトリルポリマー４

【０１６８】
［合成例１－５］
　合成例１－１と同様にして、２Ｌのフラスコにアクリロニトリルの９．４ｇ、メタクリル酸５，５，４，４，３，３，２，２－オクタフルオロペンチル４．５ｇ、溶媒としてテトラヒドロフランを２０ｇ添加し、白色重合体を得た。更にこの得られた重合体を上記と同様にして分析したところ、以下の分析結果となった。この得られた重合体をアクリロニトリルポリマー５とし、以下に示す。
【０１６９】
アクリロニトリルポリマー５
共重合組成比（モル比）
　アクリロニトリル：メタクリル酸５，５，４，４，３，３，２，２－オクタフルオロペンチル＝０．８５：０．１５
重量平均分子量（Ｍｗ）＝３５，６００
分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．９１

【化３９】



アクリロニトリルポリマー５

【０１７０】

＜上記一般式（２）で示される繰り返し単位を有するノボラック樹脂の合成＞

［合成例２－１］

６，６’－（９Ｈ－フルオレン－９，９－ジイル）ジ（２－ナフトール）４５ｇ、３７質量％ホルマリン水溶液１２０ｇ、シュウ酸５ｇ、ジオキサン５０ｇを加え、１００℃で２４時間撹拌した。反応後、メチルイソブチルケトン５００ｍｌに溶解させ、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去した後、１５０℃，２ｍｍＨｇまで減圧して水分と溶剤を減圧除去し、以下に示すノボラック樹脂１を得た。

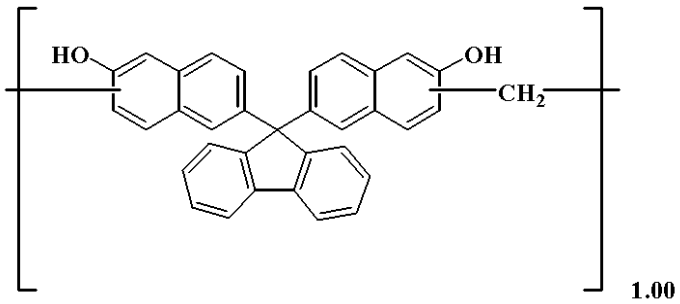
【０１７１】

ノボラック樹脂１

分子量（Ｍｗ）＝３，１００

分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝３．８８

【化４０】



ノボラック樹脂１

【０１７２】

［合成例２－２］

合成例２－１と同様にして、αナフトールフタレイン４５ｇ、３７質量％ホルマリン水溶液１２０ｇ、シュウ酸５ｇ、ジオキサン５０ｇを加え、以下に示すノボラック樹脂２を得た。

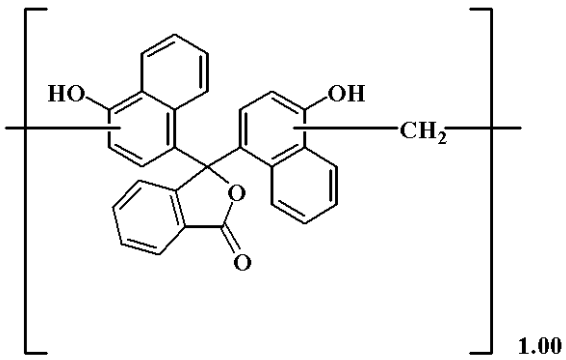
【０１７３】

ノボラック樹脂２

分子量（Ｍｗ）＝２，１００

分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝３．６７

【化４１】



ノボラック樹脂２

【０１７４】

［合成例２－３］

合成例２－１と同様にして、ナフトフルオレセイン４５ｇ、３７質量％ホルマリン水溶液１２０ｇ、シュウ酸５ｇ、ジオキサン５０ｇを加え、以下に示すノボラック樹脂３を得た。

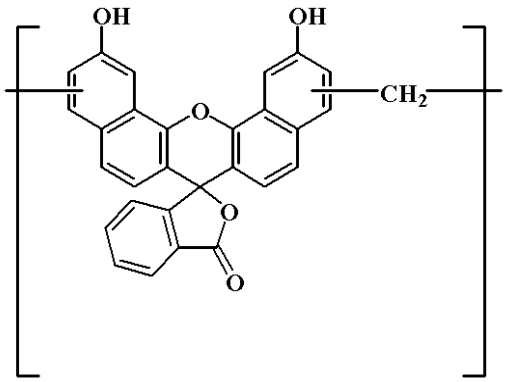
【０１７５】

ノボラック樹脂３

分子量（Ｍｗ）＝２，６００

分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝３．５５

【化４２】



ノボラック樹脂３

【０１７６】

［合成例２－４］

６，６’－（９Ｈ－フルオレン－９，９－ジイル）ジ（２－ナフトール）４５ｇ、３７質量％ホルマリン水溶液６０ｇ、シュウ酸５ｇ、ジオキサン５０ｇを加え、８０℃で２４時間撹拌した。反応後、メチルイソブチルケトン５００ｍｌに溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去した後、１５０℃，２ｍｍＨｇまで減圧して水分と溶剤を減圧除去し、以下に示すノボラック樹脂４を得た。

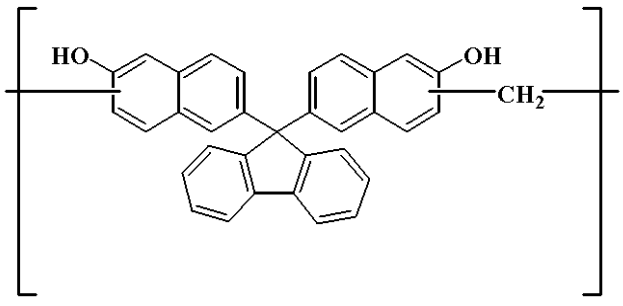
【０１７７】

ノボラック樹脂４

分子量（Ｍｗ）＝１，１００

分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝３．８６

【化４３】



ノボラック樹脂４

【０１７８】

（実施例１－１～１－１０、比較例１－１、１－２）

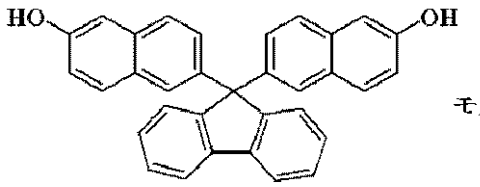
［レジスト下層膜材料の調製］

上記アクリロニトリルポリマー１～５、ノボラック樹脂１～４、及び下記に示されるモノマー１～５を、ＦＣ－４４３０（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、孔径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材料（下層膜材料１～１０、比較下層膜材料１、２）をそれぞれ調製した。

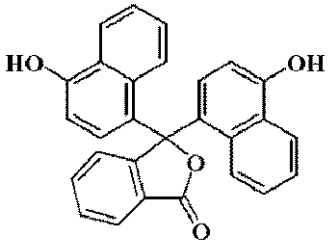
【０１７９】

モノマー１～５

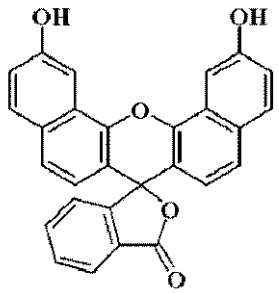
【化４４】



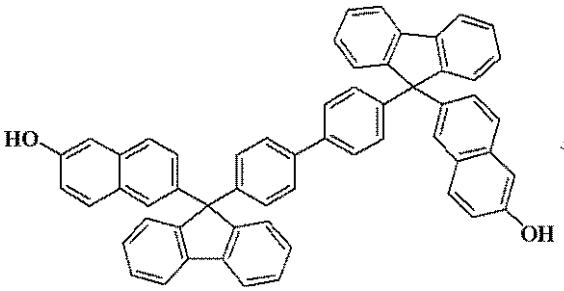
モノマー1



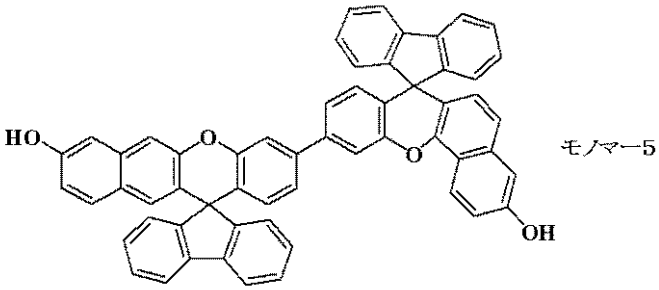
モノマー2



モノマー3



モノマー4



モノマー5

【０１８０】

＜屈折率測定＞

上記で調製したレジスト下層膜材料（下層膜材料１～１０、比較下層膜材料１、２）をシリコン（Ｓｉ）基板上に塗布して、大気雰囲気下において、３５０℃で６０秒間ベークして、それぞれ膜厚１００ｎｍのレジスト下層膜を形成した。レジスト下層膜の形成後、入射角度可変のＪ．Ａ．ウーラム社製分光エリプソメーター（ＶＡＳＥ）で波長１９３ｎｍにおける屈折率（ｎ，ｋ）を求めた。その結果を表１に示す。

【０１８１】

【表１】

レジスト下層膜材料	アクリロニトリルポリマー（質量部）	ノボラック樹脂（質量部）	添加剤（質量部）	有機溶剤（質量部）	n値	k値
下層膜材料1	アクリロニトリルポリマー1（10）	ノボラック樹脂1（40）	モノマー1（50）	PGMEA（2500）	1.38	0.43
下層膜材料2	アクリロニトリルポリマー2（12）	ノボラック樹脂1（38）	モノマー1（50）	PGMEA（2500）	1.41	0.43
下層膜材料3	アクリロニトリルポリマー3（12）	ノボラック樹脂1（38）	モノマー1（50）	PGMEA（2500）	1.40	0.44
下層膜材料4	アクリロニトリルポリマー4（10）	ノボラック樹脂1（40）	モノマー1（50）	PGMEA（2500）	1.37	0.41
下層膜材料5	アクリロニトリルポリマー1（10）	ノボラック樹脂2（40）	モノマー2（50）	PGMEA（2500）	1.41	0.43
下層膜材料6	アクリロニトリルポリマー1（10）	ノボラック樹脂3（40）	モノマー3（50）	PGMEA（2500）	1.46	0.40
下層膜材料7	アクリロニトリルポリマー1（10）	ノボラック樹脂4（90）	－	PGMEA（2500）	1.40	0.42
下層膜材料8	アクリロニトリルポリマー1（20）	－	モノマー4（80）	PGMEA（2500）	1.44	0.40
下層膜材料9	アクリロニトリルポリマー1（20）	－	モノマー5（80）	PGMEA（2500）	1.43	0.41
下層膜材料10	アクリロニトリルポリマー5（10）	ノボラック樹脂1（40）	モノマー5（80）	PGMEA（2500）	1.40	0.45
比較下層膜材料1	－	ノボラック樹脂1（50）	モノマー1（50）	PGMEA（4000）	1.40	0.48
比較下層膜材料2	－	ノボラック樹脂1（100）	－	PGMEA（4000）	1.39	0.49

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

【０１８２】

＜昇華物測定＞

製造したレジスト下層膜材料（下層膜材料１～１０、比較下層膜材料１、２）を、それぞれＳｉ基板上に塗布し、表２に記載の条件で、大気雰囲気下において焼成し、ベーク中にホットプレートオーブ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０．３μｍと０．５μｍサイズのパーティクル数について測定した。結果を表２に示す。

【０１８３】

【表２】

	レジスト下層膜材料	ベーク温度(℃)	0.3μmパーティクル（個数）	0.5μmパーティクル（個数）
実施例1－1	下層膜材料1	400	25	11
実施例1－2	下層膜材料2	400	28	10
実施例1－3	下層膜材料3	400	28	10
実施例1－4	下層膜材料4	400	29	8
実施例1－5	下層膜材料5	350	11	8
実施例1－6	下層膜材料6	350	9	7
実施例1－7	下層膜材料7	400	8	2
実施例1－8	下層膜材料8	350	19	6
実施例1－9	下層膜材料9	350	21	5
実施例1－10	下層膜材料10	350	10	0
比較例1－1	比較下層膜材料1	400	350	102
比較例1－2	比較下層膜材料2	400	59	21

【０１８４】

上記結果より、下層膜材料１～１０及び比較下層膜材料２は、比較下層膜材料１に比べて、ベーク中のパーティクルの発生が少ないことから、アウトガスの発生が低減されており、焼成用オーブンを汚染しにくいことが分かった。また、いずれの下層膜材料も、十分

な耐熱性を有することが分かった。

【０１８５】

＜段差基板上の埋め込み評価＞

（実施例２－１～２－１０、比較例２－１、２－２）

段差基板として、膜厚５００ｎｍ、サイズ１６０ｎｍ、ピッチ３２０ｎｍのSiO_2膜の密集ホールパターンが形成されたＳｉ基板を使用した。製造したレジスト下層膜材料（下層膜材料１～１０、比較下層膜材料１、２）を、平坦なＳｉ基板上で１００ｎｍ膜厚となるように段差基板のSiO_2膜上に塗布した後、ウェハーを割断してホールの底までレジスト下層膜材料が埋め込まれているかどうかＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）で観察した。結果を表３に示す。

【０１８６】

【表３】

	レジスト下層膜材料	ベーク温度(℃)	ホールパターンの埋め込み状況
実施例2－1	下層膜材料1	400	ホールの底まで下層膜が埋め込まれており、ボイドの発生がない
実施例2－2	下層膜材料2	400	上記と同様
実施例2－3	下層膜材料3	400	上記と同様
実施例2－4	下層膜材料4	400	上記と同様
実施例2－5	下層膜材料5	350	上記と同様
実施例2－6	下層膜材料6	350	上記と同様
実施例2－7	下層膜材料7	400	上記と同様
実施例2－8	下層膜材料8	360	上記と同様
実施例2－9	下層膜材料9	360	上記と同様
実施例2－10	下層膜材料10	360	上記と同様
比較例2－1	比較下層膜材料1	400	上記と同様
比較例2－2	比較下層膜材料2	400	ホールの底にボイドが発生

【０１８７】

上記表３に示される結果より、下層膜材料１～１０は、高アスペクトな段差基板においても埋め込み特性が良好であり、かつ表２の結果と併せて、アウトガスの発生を抑えていることが分かる。一方、比較例１－１、１－２では、埋め込み特性の確保とアウトガスの低減の両立ができていないことが分かった。

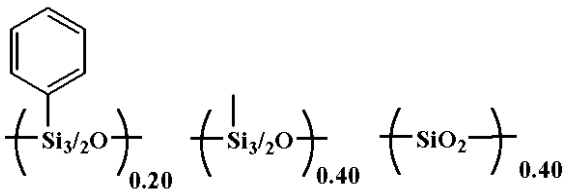
【０１８８】

＜珪素含有中間層膜材料の調製＞

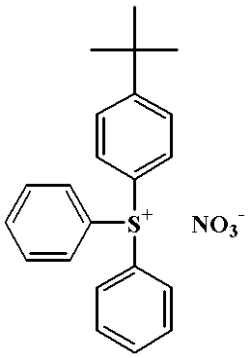
下記に示される珪素含有ポリマー及び酸発生剤ＰＡＧ１を、ＦＣ－４４３０（住友スリーエム社製）０．１質量％を含む有機溶剤中に、表４に示される割合で溶解させ、孔径０．１μｍのフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによって珪素含有中間層膜材料を調製した。上記で調製した珪素含有中間層膜材料を、Ｓｉ基板上に塗布して、２００℃で６０秒間ベークしてそれぞれ膜厚４０ｎｍの珪素含有中間層膜を形成した。珪素含有中間層膜の形成後、入射角度可変のＪ．Ａ．ウーラム社製分光エリプソメーター（ＶＡＳＥ）で波長１９３ｎｍにおける屈折率（ｎ，ｋ）を求め、その結果を表４に示した。

【０１８９】

【化４５】



珪素含有ポリマー



ＰＡＧ１

【０１９０】

【表４】

	ポリマー（質量部）	酸発生剤（質量部）	有機溶剤（質量部）	水（質量部）	n値	k値
珪素含有中間層膜材料	珪素含有ポリマー（100）	PAG1（2.0）	PGEE（4000）	水（60）	1.62	0.21

ＰＧＥＥ：プロピレングリコールエチルエーテル

【０１９１】

＜レジスト上層膜材料の調製＞

下記に示されるレジストポリマー、酸発生剤ＰＡＧ２、クエンチャーを、ＦＣ－４４３０（住友スリーエム社製）０．１質量％を含む有機溶剤中に、表５に示される割合で溶解させ、孔径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上層膜材料（ＡｒＦ用レジスト膜材料）を調製した。

【０１９２】

【表５】

レジスト上層膜材料	ポリマー（質量部）	酸発生剤（質量部）	クエンチャー（質量部）	有機溶剤（質量部）
ArF用レジスト膜材料	レジストポリマー（100）	PAG2（6.0）	クエンチャー（5.0）	PGMEA（2000）

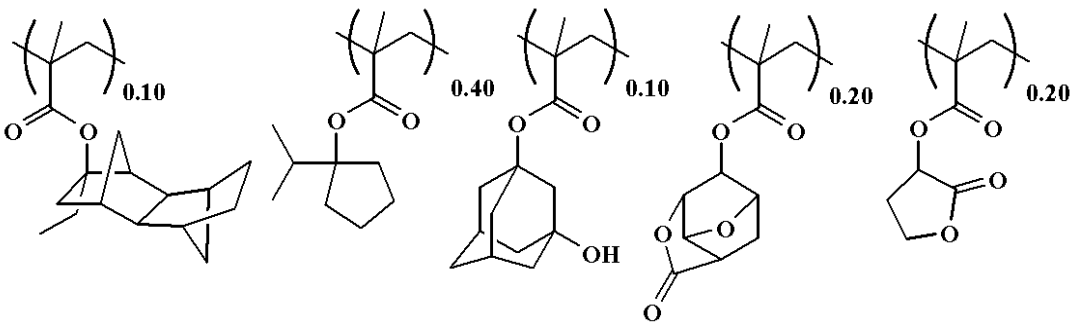
【０１９３】

レジストポリマー

分子量（Ｍｗ）＝７，５００

分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）＝１．９２

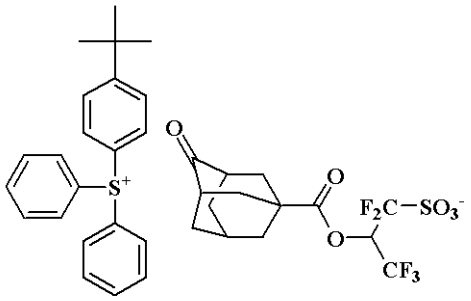
【化４６】



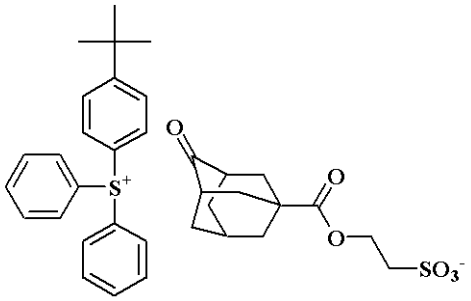
レジストポリマー

【０１９４】

【化４７】



ＰＡＧ２



クエンチャー

【０１９５】

＜パターンエッチング試験＞

（実施例３－１～３－１０、比較例３－１、３－２）

製造したレジスト下層膜形成材料（下層膜材料１～１０、比較下層膜材料１、２）を、膜厚８０ｎｍのSiO_2膜が形成された３００ｍｍＳｉウェハー基板上に塗布して、大気雰囲気下において３００℃で６０秒間ベークし、その後、更に窒素気流下において４００℃で６０秒間ベークして膜厚１００ｎｍのレジスト下層膜を形成した。その上に前記調製した珪素含有中間層膜材料を塗布して２００℃で６０秒間ベークして膜厚３５ｎｍの中間層膜を形成し、その上にＡｒＦ用レジスト膜材料を塗布し、１０５℃で６０秒間ベークして膜厚１００ｎｍのＡｒＦ用レジスト膜を形成した。

【０１９６】

次いで、上記のようにして３層の膜を形成したＳｉウェハー基板を、ＡｒＦ液浸露光装置（ニコン社製；ＮＳＲ－Ｓ６１０Ｃ，ＮＡ１．３０、σ０．９８／０．６５、３５度ダイポールｓ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。

【０１９７】

更に、東京エレクトロン社製エッチング装置Ｔｅｌｉｕｓを用いてドライエッチングによって、前記形成したレジストパターンをマスクにして珪素含有中間層膜にパターンを転写した。更に、同様にドライエッチングによって、パターンを転写した珪素含有中間層膜をマスクにして、レジスト下層膜にパターンを転写し、パターンを転写したレジスト下層膜をマスクにして、SiO_2膜にパターンを転写した。

【０１９８】

エッチング条件は下記に示すとおりである。

珪素含有中間層膜への転写条件

チャンバー圧力	１０．０Ｐａ
ＲＦパワー	１，５００Ｗ
CF_4ガス流量	１５ｓｃｃｍ（ｍＬ／ｍｉｎ）
O_2ガス流量	７５ｓｃｃｍ（ｍＬ／ｍｉｎ）
時間	１５ｓｅｃ

【０１９９】

レジスト下層膜への転写条件

チャンバー圧力	２．０Ｐａ
ＲＦパワー	５００Ｗ
Ａｒガス流量	７５ｓｃｃｍ（ｍＬ／ｍｉｎ）
O_2ガス流量	４５ｓｃｃｍ（ｍＬ／ｍｉｎ）
時間	１２０ｓｅｃ

【０２００】
　ＳｉＯ$_2$膜への転写条件
チャンバー圧力　２．０Ｐａ
ＲＦパワー　２，２００Ｗ
Ｃ$_5$Ｆ$_{12}$ガス流量　２０ｓｃｃｍ（ｍＬ／ｍｉｎ）
Ｃ$_2$Ｆ$_6$ガス流量　１０ｓｃｃｍ（ｍＬ／ｍｉｎ）
Ａｒガス流量　３００ｓｃｃｍ（ｍＬ／ｍｉｎ）
Ｏ$_2$　６０ｓｃｃｍ（ｍＬ／ｍｉｎ）
時間　９０ｓｅｃ

【０２０１】
　日立製作所社製電子顕微鏡（Ｓ－４７００）を用いて、ウェハーを割断してパターン断面を観察し、各エッチング段階におけるエッチング後のパターン形状や、ＳｉＯ$_2$膜のエッチング後のパターンのよれを比較した。結果を表６に示す。

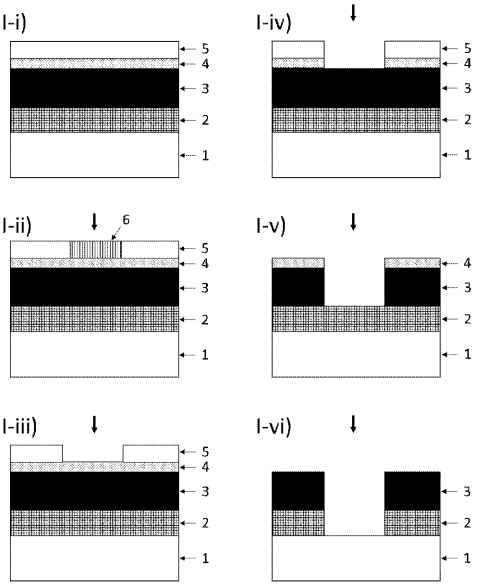
【０２０２】
【表６】

	レジスト下層膜材料	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3－1	下層膜材料1	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例3－2	下層膜材料2	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例3－3	下層膜材料3	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例3－4	下層膜材料4	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例3－5	下層膜材料5	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例3－6	下層膜材料6	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例3－7	下層膜材料7	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例3－8	下層膜材料8	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例3－9	下層膜材料9	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
実施例3－10	下層膜材料10	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
比較例3－1	比較下層膜材料1	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し
比較例3－2	比較下層膜材料2	垂直形状	垂直形状	垂直形状	垂直形状	無し

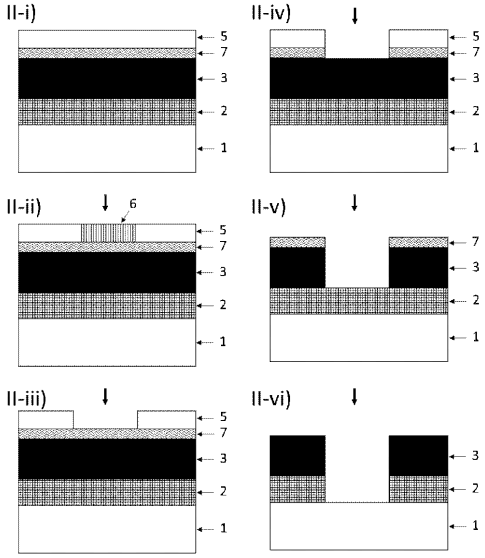
【０２０３】
　上記表６に示される結果より、本発明のレジスト下層膜材料を用いれば、従来型のレジスト下層膜と同様にドライエッチング後においても良好なパターンを形成できることが分かった。また、いずれの下層膜材料も、十分なドライエッチング耐性を有することが分かった。

【符号の説明】
【０２０４】
　１…基板、　２…被加工層、　３…レジスト下層膜、　４…珪素含有中間層膜、
　５…レジスト上層膜、　６…パターン回路領域、　７…無機ハードマスク中間層膜、
　８…有機反射防止膜、　９…炭化水素膜。

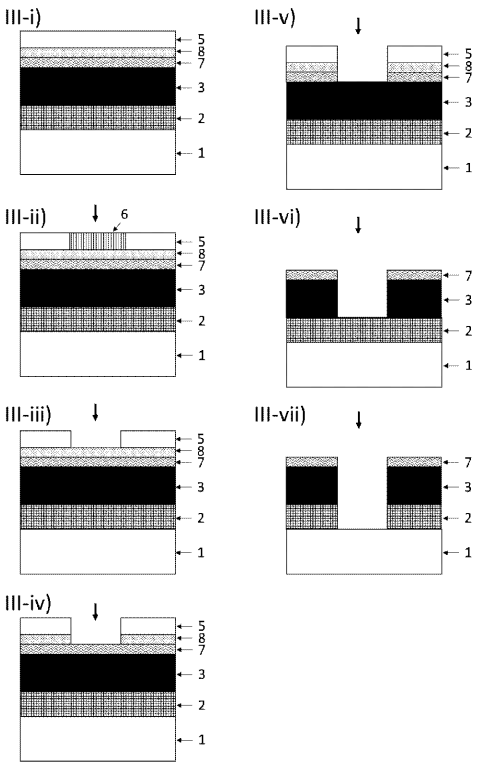
【図１】


I-i)
I-ii)
I-iii)
I-iv)
I-v)
I-vi)
1
2
3
4
5
6

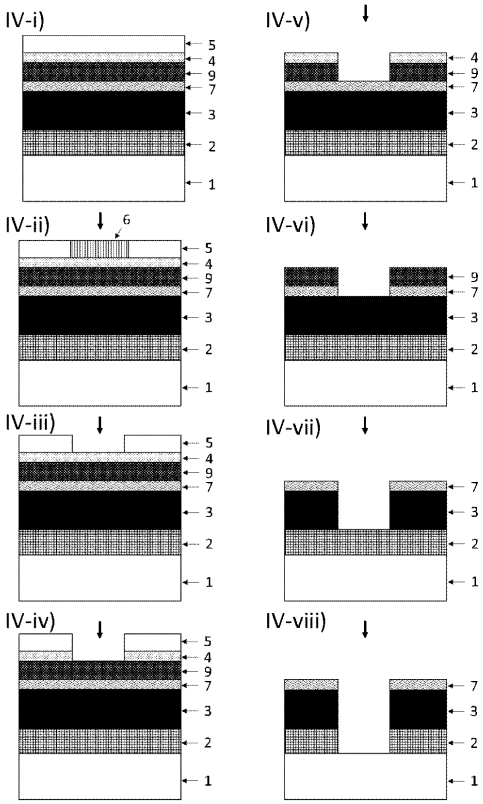
【図２】


II-i)
II-ii)
II-iii)
II-iv)
II-v)
II-vi)
1
2
3
5
6
7

【図３】


III-i)
III-ii)
III-iii)
III-iv)
III-v)
III-vi)
III-vii)
1
2
3
5
6
7
8

【図４】


IV-i)
IV-ii)
IV-iii)
IV-iv)
IV-v)
IV-vi)
IV-vii)
IV-viii)
1
2
3
4
5
6
7
9

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
G03F 7/20	*(2006.01)*	G03F	7/20	521	4J100 5F146

Fターム(参考) 2H125 AE05N AF18N AF18P AF32N AF38P AH16 AH19 AJ14X AJ65X AJ69X
AM10N AM12N AM27N AM36N AM54N AM80N AM85N AM99N AN37N AN39N
AP01N BA01N BA24N BA26P BA32N BA32P CA12 CB09 CC03 CC15
DA23 DA24 FA03
2H196 AA25 BA11 CA05 EA03 EA05 EA23 FA01 GA08 JA04 KA06
KA18
2H197 AA12 CE01 CE10 FA01 HA03 JA12 JA13 JA15
2H225 AF53P AF62P AF68P
4J033 CA02 CA09 CA22 CA28 CC08 CC11 CD02 HB08
4J100 AB10Q AE09Q AL08Q AM02P AM03Q BB12Q BB17Q BB18Q CA04 JA01
5F146 BA11 NA18 PA07 PA11