

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 4 月 20 日 (20.04.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/040956 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) C08G 79/00 (2006.01)
G03F 7/26 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/018294
- (22) 国際出願日: 2005 年 10 月 3 日 (03.10.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2004-299716
2004 年 10 月 14 日 (14.10.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 竹井 敏 (TAKEI, Satoshi) [JP/JP]; 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP). 境田 康志 (SAKAIDA, Yasushi) [JP/JP]; 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP). 橋本 圭祐 (HASHIMOTO, Keisuke) [JP/JP]; 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP).
- (74) 代理人: 萼 経夫, 外 (HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2 番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING BOTTOM COATING FOR LITHOGRAPHY CONTAINING METAL OXIDE

(54) 発明の名称: 金属酸化物を含むリソグラフィー用下層膜形成組成物

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a bottom coating having a high content of an inorganic substance (hard mask) which is used in a lithography process for manufacturing a semiconductor device, is free from the intermixing with a photoresist and can be formed by the spin coating method, and a bottom coating forming composition for forming said bottom coating. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A composition for forming a bottom coating for lithography which comprises a metal oxide obtainable through the hydrolysis reaction of an oxymetal compound such as zirconium alkoxide, and a solvent.

(57) 要約: 【課題】半導体装置製造のリソグラフィープロセスにおいて使用され、フォトリジストとのインターミキシングを起こさず、スピコート法によって形成することができる、無機物質を多く含む下層膜 (ハードマスク)、及び該下層膜を形成するための下層膜形成組成物を提供すること。【解決手段】ジルコニウムアルコキシド等のオキシ金属化合物の加水分解反応によって得ることができる金属酸化物、及び溶剤を含むリソグラフィー用下層膜形成組成物。

WO 2006/040956 A1

明 細 書

金属酸化物を含むリソグラフィー用下層膜形成組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、半導体装置製造のリソグラフィープロセスにおいて使用されるリソグラフィー用下層膜形成組成物に関する。詳しくは、ハードマスクとして使用することができる下層膜を形成するためのリソグラフィー用下層膜形成組成物に関する。また、該リソグラフィー用下層膜形成組成物より形成される下層膜に関する。また、本発明は、該リソグラフィー用下層膜形成組成物を用いたフォトレジストパターンの形成方法に関する。

背景技術

- [0002] 従来から半導体装置の製造において、フォトレジストを用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウェハー基板等の半導体基板上にフォトレジスト膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたフォトレジストパターンを保護膜として基板をエッチング処理することにより、基板表面に、前記パターンに対応する微細凹凸を形成する加工法である。
- [0003] そして、このような加工法においては、半導体基板とフォトレジストとの間に、反射防止膜や平坦化膜等の有機物質よりなる下層膜、有機下層膜が形成されることがある。この場合、フォトレジストパターンを保護膜として、まず、有機下層膜をエッチングにより除去し、その後、半導体基板の加工が行なわれる。有機下層膜のエッチングは、一般にドライエッチングにより行なわれるが、この際、有機下層膜だけでなくフォトレジストもエッチングされ、その膜厚が減少するという問題がある。そのため、有機下層膜としては、ドライエッチングによる除去の速度の大きなものが用いられる傾向にある。しかし、フォトレジストも有機下層膜と同様に有機物質で構成されているため、フォトレジストの膜厚の減少を抑えることは困難である。
- [0004] 近年、加工寸法の微細化の進展に伴い、薄膜のフォトレジストの使用が検討されるようになってきている。これは、膜厚を変えることなくフォトレジストパターンの寸法を小

さくした場合、フォトレジストパターンのアスペクト比(高さ/幅)が大きくなり、フォトレジストパターンの倒壊などの発生が考えられるからである。また、フォトレジストはその膜厚が薄いほど解像性が向上する。このようなことから、フォトレジストを薄膜で使用する事が望まれている。しかし、フォトレジストと有機下層膜とを使用した場合、上述のように、有機下層膜除去時のフォトレジスト膜厚の減少という問題がある。そのため、フォトレジストを薄膜にした場合、フォトレジストと有機下層膜よりなる、半導体基板加工のための保護膜の十分な膜厚を確保できなくなるという問題が生じる。

[0005] 一方、半導体基板とフォトレジストとの間の下層膜として、ハードマスクとして知られる無機物質からなる膜を使用することが行なわれている。この場合、フォトレジスト(有機物質)とハードマスク(下層膜:無機物質)では、その構成成分に大きな違いが有るため、それらのドライエッチングによって除去される速度は、ドライエッチングに使用されるガス種に大きく依存する。そして、ガス種を適切に選択することにより、フォトレジストの膜厚の大きな減少を伴うことなく、下層膜(ハードマスク)をドライエッチングによって除去することが可能となる。そのため、フォトレジストと下層膜(ハードマスク)とを使用した場合は、フォトレジストが薄膜であっても、フォトレジストと下層膜(ハードマスク)よりなる、半導体基板加工のための保護膜の十分な膜厚を確保できると考えられている。

[0006] 従来、ハードマスクとしての下層膜は、CVD装置、真空蒸着装置、及びスパッタリング装置等を使用して、蒸着法によって形成されていた。これに対し、フォトレジストや有機下層膜は半導体基板上へのスピコート装置等による塗布及びそれに続く焼成(以下、スピコート法、という)によって形成されている。スピコート法は蒸着法に比べ装置等が簡便である。そのため、ハードマスクとして使用できる下層膜をスピコート法によって形成することが求められている。

ところで、無機物質を含むある種の下層膜が知られている(例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6、特許文献7参照)。

特許文献1:特開平11-258813号公報

特許文献2:特開2000-10293号公報

特許文献3:特開2003-177206号公報

特許文献4:特開2001-53068号公報

特許文献5:特開2001-343752号公報

特許文献6:特開2001-92122号公報

特許文献7:特開2000-292931号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明はこうした現状に鑑みなされたものである。本発明の目的は、スピコート法によって、ハードマスクとして使用できる下層膜を形成するためのリソグラフィー用下層膜形成組成物を提供することにある。また、スピコート法により形成でき、上層に塗布、形成されるフォトレジストとのインターミキシングを起こさない下層膜、及び該下層膜を形成するためのリソグラフィー用下層膜形成組成物を提供することにある。

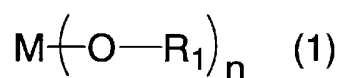
そして、該リソグラフィー用下層膜形成組成物を用いた下層膜の形成方法、及びフォトレジストパターンの形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] こうした現状に鑑み、本発明者達は鋭意研究を重ねた結果、オキシ金属化合物の加水分解反応によって得られる金属酸化物を含有する組成物より、優れた下層膜を形成できることを見出し、本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は、第1観点として、式(1):

[化1]



(式中、Mはジルコニウム、イットリウム、セリウム及びハフニウムからなる群から選ばれる金属原子を表し、 R_1 は、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数6～14のアリール基、炭素原子数7～15のアラルキル基、炭素原子数7～15のアリールオキシアルキル基、又は炭素原子数2～10のアルコキシアルキル基を表し、nは前記金属原子の価数に対応した数を表す)で表されるオキシ金属化合物の加水分解反応によって得られる金属酸化物、及び溶剤を含むことを

特徴とするリソグラフィー用下層膜形成組成物、

第2観点として、前記加水分解反応が、有機溶剤中で、前記オキシ金属化合物100質量部に対して5～40質量部の水及び0.1～20質量部の触媒を用い、反応温度0～50℃、反応時間0.1～10時間で行なわれることを特徴とする、第1観点到に記載のリソグラフィー用下層膜形成組成物、

第3観点として、前記加水分解反応が、前記オキシ金属化合物100質量部に対して1～60質量部のヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基で置換された窒素原子を有する含窒素化合物の存在下で行なわれることを特徴とする、第1観点到に記載のリソグラフィー用下層膜形成組成物、

第4観点として、前記オキシ金属化合物が、ジルコニウムテトラブトキシドであることを特徴とする、第1観点到に記載のリソグラフィー用下層膜形成組成物、

第5観点として、更に、有機ポリマー化合物を含むことを特徴とする、第1観点到に記載のリソグラフィー用下層膜形成組成物、

第6観点として、第1観点乃至第5観点のいずれか一つに記載のリソグラフィー用下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し、焼成することにより形成される、フォトリソ層の下層として使用される下層膜、

第7観点として、前記焼成が、温度150℃～250℃、時間1分～10分で行なわれることを特徴とする、第6観点到に記載の下層膜、

第8観点として、第1観点乃至第5観点のいずれか一つに記載のリソグラフィー用下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し、焼成して下層膜を形成する工程、前記下層膜上にフォトリソ層を形成する工程、前記下層膜と前記フォトリソ層で被覆された半導体基板を露光する工程、露光後に現像する工程、を含む半導体装置の製造に使用されるフォトリソパターンの形成方法、である。

発明の効果

[0009] 本発明は、無機物質を多く含む下層膜を形成するための下層膜形成組成物である。

本発明により、フォトリソとのインターミキシングを起こさず、無機物質である金属酸化物を多く含む下層膜をスピンコート法によって形成することができる。

また、本発明により、KrFエキシマレーザ及びArFエキシマレーザ等を用いた微細加工において、半導体基板からの反射光を効果的に吸収する下層膜を提供することができる。そして、本発明のリソグラフィー用下層膜形成組成物を用いることにより、良好な形状のフォトレジストパターンを形成することができる。

また、本発明のリソグラフィー用下層膜形成組成物より、ハードマスクとして使用可能な下層膜をスピコート法によって形成することができる。

本発明により得られる下層膜は金属酸化物を多く含むため、ガス種の選択により、ドライエッチングによって除去される速度を、フォトレジストより大きくすることができる。そのため、本発明により、薄膜のフォトレジストを用いて、リソグラフィープロセスを行なうことが可能となる。

発明を実施するための最良の形態

- [0010] 本発明のリソグラフィー用下層膜形成組成物は、オキシ金属化合物の加水分解反応によって得られる金属酸化物、及び溶剤を含む。そして、本発明の下層膜形成組成物は、有機ポリマー化合物、光酸発生剤、及び界面活性剤等を含むことができる。
- [0011] 本発明の下層膜形成組成物における固形分の割合は、各成分が均一に溶解している限りは特に限定はないが、例えば1～50質量%であり、好ましくは3～30質量%であり、より好ましくは5～15質量%である。ここで固形分とは、リソグラフィー用下層膜形成組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。
- [0012] 本発明のリソグラフィー用下層膜形成組成物について以下に具体的に説明する。
- 本発明のリソグラフィー用下層膜形成組成物は、式(1)で表されるオキシ金属化合物の加水分解反応によって得られる金属酸化物を含む。金属原子としてはジルコニウム、イットリウム、セリウム及びハフニウムからなる群から選ばれる金属原子である。
- [0013] 式(1)において、 R_1 は炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数6～14のアリール基、炭素原子数7～15のアラルキル基、炭素原子数7～15のアリールオキシアルキル基、又は炭素原子数2～10のアルコキシアルキル基を表し、 n は金属原子(M)の価数に対応した数を表す。金属原子がジルコニウムの場合、 n は4を表し、イットリウムの場合、 n は3を表し、セリウムの場合、 n は4を表し、そしてハフニウムの場合、 n は4を表す。

[0014] アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ノルマルヘキシル基、ノルマルデシル基、イソプロピル基、2-エチルヘキシル基、シクロペンチル基、シクロオクチル基、アダマンチル基、ノルマルブチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、イソブチル基、シクロプロピル基及びシクロヘキシル等が挙げられる。

アルケニル基としては、例えば、ビニル基、2-プロペニル基及び2-ブテニル基等が挙げられる。

アリール基としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アントリル基及び2-ブロモ-1-ナフチル基等が挙げられる。

アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、アントリルメチル基及び3-フェニルプロピル基等が挙げられる。

アリールオキシアルキル基としては、例えば、フェノキシメチル基、フェノキシエチル基、フェノキシプロピル基及びナフチルオキシエチル基等が挙げられる。

アルコキシアルキル基としては、例えば、メキシメチル基、メキシエチル基、メキシプロピル基及びエトキシエチル基等が挙げられる。

[0015] オキシ金属化合物としては、金属原子がジルコニウムの場合、例えば、ジルコニウムテトラメトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラノルマルプロポキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、ジルコニウムテトラフェノキシド、及びジルコニウムテトラフェニルエトキシド等が挙げられる。

[0016] オキシ金属化合物としては、金属原子がイットリウムの場合、例えば、イットリウムトリメトキシド、イットリウムトリエトキシド、イットリウムトリイソプロポキシド、イットリウムトリブトキシド、イットリウムトリフェノキシド、イットリウムトリフェニルエトキシド、イットリウムトリフェノキシエトキシド、及びイットリウムトリメキシエトキシド等が挙げられる。

[0017] オキシ金属化合物としては、金属原子がセリウムの場合、例えば、セリウムテトラメトキシド、セリウムテトラエトキシド、セリウムテトライソプロポキシド、セリウムテトラブトキシド、セリウムテトラフェノキシド、セリウムテトラフェニルエトキシド、セリウムテトラフェノキシエトキシド、及びセリウムテトラメキシエトキシド等が挙げられる。

[0018] オキシ金属化合物としては、金属原子がハフニウムの場合、例えば、ハフニウムテトラメトキシド、ハフニウムテトラエトキシド、ハフニウムテトライソプロポキシド、ハフニウム

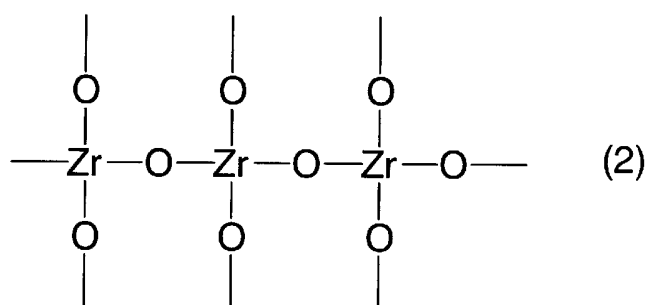
テトラブトキシド、ハフニウムテトラフェノキシド、ハフニウムテトラフェニルエトキシド、及びハフニウムテトラフェノキシエトキシド等が挙げられる。

- [0019] また、オキシ金属化合物としては、前記のオキシ金属化合物とアルコール化合物又はフェノール化合物とのエステル交換反応により得られるオキシ金属化合物を挙げることができる。
- [0020] 加水分解反応には、これらのオキシ金属化合物を単独で又は二種以上組合わせて使用することができる。
- [0021] 本発明のリソグラフィ用下層膜形成組成物に含まれる金属酸化物は、前記オキシ金属化合物の加水分解反応によって得ることができる。加水分解反応は、例えば、有機溶剤に前記オキシ金属化合物及び水を加え、攪拌することによって行なうことができる。加水分解反応には、必要に応じて、触媒を使用することもできる。
- [0022] 加水分解反応は、前記オキシ金属化合物100質量部に対して、5～40質量部、好ましくは9～36質量部、より好ましくは14～27質量部の水を使用して行なわれる。そして、加水分解反応の反応温度は、0～50℃、好ましくは10～30℃である。また、反応時間は、0.1～10時間、好ましくは0.2～5時間、より好ましくは0.3～2時間である。
- [0023] 加水分解反応においては、触媒を使用することもできる。触媒の使用量は、オキシ金属化合物100質量部に対して0.1～20質量部、好ましくは0.3～10質量部、より好ましくは0.5～3質量部である。
- [0024] 触媒としては、硫酸、リン酸、硝酸、塩酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、フマル酸、ピリジニウム-p-トルエンスルホネート、プロピオン酸、p-トルエンスルホン酸、無水酢酸及び酪酸等の酸化合物を使用することができる。また、硝酸アルミニウム及び硫酸アルミニウム等の金属塩を触媒として使用することもできる。
- [0025] 加水分解反応は、有機溶剤中に行なうことができる。有機溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチルセロソルブアセテート、ジ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、プロピ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メチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロ

ピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ピルビン酸メチル、乳酸エチル及び乳酸ブチル等を使用することができる。そして、有機溶剤は、オキシ金属化合物100質量部に対して、100～10000質量部、好ましくは500～5000質量部、より好ましくは1000～3000質量部の量で使用される。

[0026] 加水分解反応においては、前記オキシ金属化合物の加水分解及び縮合という反応が起こる。その結果、加水分解反応によって得られる金属酸化物は、金属-酸素-金属(M-O-M)結合という構造を繰返しの単位構造として有していると考えられる。オキシ金属化合物としてジルコニウムテトラブトキシドが使用された場合、ジルコニウムが四価であることから、その加水分解反応によって生じる金属酸化物は、その部分構造として、式(2)：

[化2]



で表される構造を有すると推定される。

[0027] 前記オキシ金属化合物の加水分解反応は、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する有機化合物を添加して行なうことができる。また、加水分解反応は、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基で置換された窒素原子を有する含窒素化合物を添加して行なうこともできる。これらの有機化合物及び含窒素化合物は加水分解反応中に、前記オキシ金属化合物と反応することが可能であると考えられる。その結果、これらの有機化合物及び含窒素化合物は金属酸化物に取り込まれることになると考えられる。これらの有機化合物及び含窒素化合物の添加量は、オキシ金属化合物100質量部に対して、1～60質量部、好ましくは2～40質量部、より好ましくは3～30質量部、最も好ましくは5～10質量部である。

[0028] カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する有機化合物としては、フタル酸、

テレフタル酸、安息香酸、ポリアクリル酸、ポリヒドロキシスチレン、ナフトール、フェノール、クレゾール、フェノールノボラック及びビスフェノール等が挙げられる。

[0029] ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基で置換された窒素原子を有する含窒素化合物としては、ヘキサメトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン、1, 3, 4, 6-テトラキス(ブトキシメチル)グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス(ヒドロキシメチル)グリコールウリル、1, 3-ビス(ヒドロキシメチル)尿素、1, 1, 3, 3-テトラキス(ブトキシメチル)尿素、1, 1, 3, 3-テトラキス(メトキシメチル)尿素、1, 3-ビス(ヒドロキシメチル)-4, 5-ジヒドロキシ-2-イミダゾリノン、及び1, 3-ビス(メトキシメチル)-4, 5-ジメトキシ-2-イミダゾリノン等が挙げられる。また、三井サイテック(株)製メトキシメチルタイプメラミン化合物(商品名サイメル300、サイメル301、サイメル303、サイメル350)、ブトキシメチルタイプメラミン化合物(商品名マイコート506、マイコート508)、グリコールウリル化合物(商品名サイメル1170、パウダーリンク1174)等の市販の化合物を挙げることができる。

[0030] 前記オキシ金属化合物の加水分解反応は、また、前記以外の金属原子を含む他のオキシ金属化合物を添加して行なうこともできる。他のオキシ金属化合物としては、チタン化合物、タンタル化合物及びシラン化合物等が挙げられる。

[0031] チタン化合物としては、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラベンジルオキシチタン及びテトラフェノキシチタン等が挙げられる。

[0032] タンタル化合物としては、例えば、タンタルメトキシド、タンタルエトキシド、タンタルイソプロポキシド、タンタルブトキシド、タンタルフェノキシド、タンタルフェニルエトキシド、及びタンタルフェノキシエトキシドが挙げられる。

[0033] シラン化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラベンジルオキシシラン及びテトラフェノキシシラン等が挙げられる。

[0034] これらの他のオキシ金属化合物も前記の加水分解反応の条件下において、加水分解及び縮合という反応をすると考えられる。そして、その結果、金属酸化物に取り込まれることになると考えられる。例えば、前記オキシ金属化合物としてジルコニウムテトラ

ブトキシド、他のオキシ金属化合物としてテトライソプロポキシチタンが使用された場合、加水分解反応によって得られる金属酸化物は、 $Zr-O-Zr$ 、 $Zr-O-Ti$ 及び $Ti-O-Ti$ という結合を繰返しの単位構造として有していると考えられる。

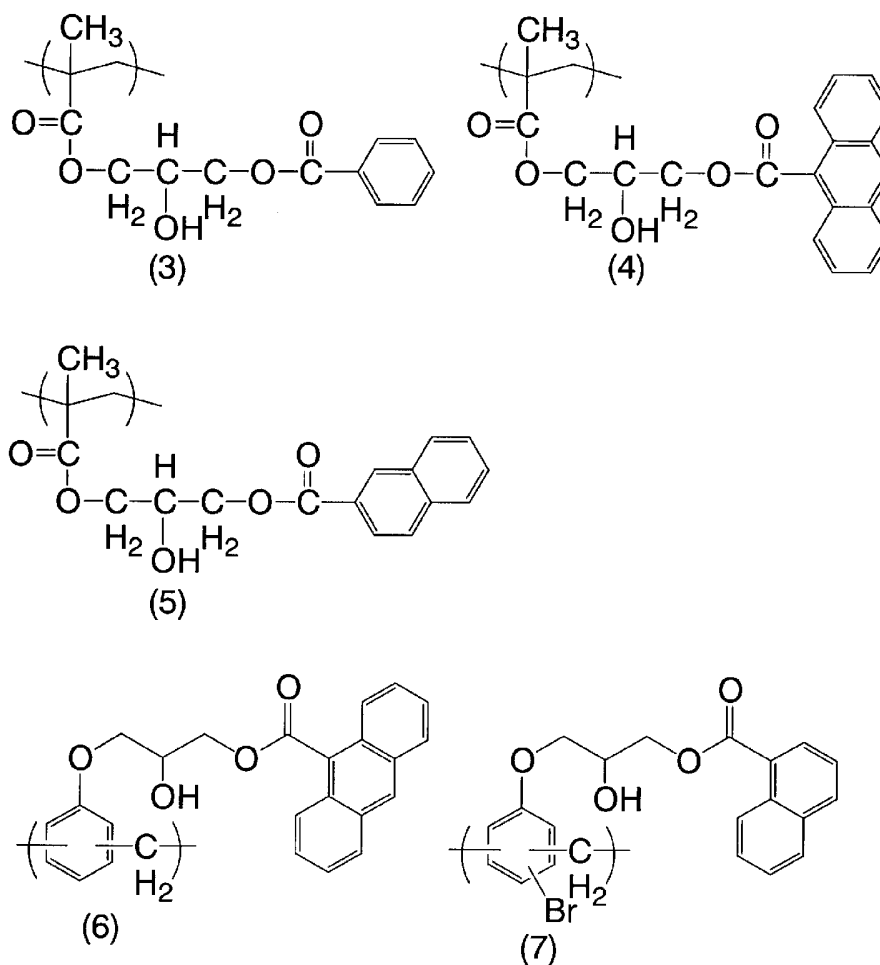
[0035] 他のオキシ金属化合物の添加量は、オキシ金属化合物100質量部に対して、1～500質量部、好ましくは5～300質量部、より好ましくは10～100質量部、又は20～50質量部である。

[0036] 本発明のリソグラフィー用下層膜形成組成物は、オキシ金属化合物の加水分解反応によって得られる金属酸化物の他、有機ポリマー化合物、光酸発生剤、無機微粒子及び界面活性剤等も含むことができる。

[0037] 有機ポリマー化合物は、特にその種類を限定されない。有機ポリマー化合物としては、ポリエステル、ポリスチレン、ポリイミド、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ポリビニルエーテル、フェノールノボラック、ナフトールノボラック、ポリエーテル、ポリアミド、ポリカーボネート等の付加重合ポリマー及び縮重合ポリマーを使用することができる。光吸収部位として機能するベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、トリアジン環、キノリン環、及びキノキサリン環等の芳香環構造を有する有機ポリマー化合物が好ましく使用される。

[0038] このような芳香環構造を有する有機ポリマー化合物としては、例えば、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、スチレン、ヒドロキシスチレン、ベンジルビニルエーテル及びN-フェニルマレイミド等の付加重合性モノマーを繰返しの単位構造として含む付加重合ポリマーや、フェノールノボラック、ナフトールノボラック等の縮重合ポリマーが挙げられる。更に、芳香環構造を有する有機ポリマー化合物としては、下記式(3)～(7)の構造を繰返しの単位構造として有する有機ポリマー化合物も挙げられる。

[化3]



[0039] また、有機ポリマー化合物としては、芳香環構造を有さないポリマーを使用することができる。このような有機ポリマー化合物としては、例えば、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、ビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、アクリロニトリル、マレイミド、N-アルキルマレイミド、マレイン酸無水物等の芳香環構造を有さない付加重合性モノマーのみを繰返しの単位構造として含む付加重合ポリマーが挙げられる。

[0040] 有機ポリマー化合物として、付加重合ポリマーが使用される場合、単独重合体でも共重合体でもよい。付加重合ポリマーの製造には付加重合性モノマーが使用される。このような付加重合性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、アクリルアミド化合物、メタクリルアミド化合物、ビニル化合物、スチレン化合物、マレイミド化合物、マレイン酸無水物、アクリロニトリル等が挙げられる。

- [0041] アクリル酸エステル化合物としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ノルマルヘキシルアクリレート、イソプロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 2-トリクロロエチルアクリレート、2-ブロモエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、5-アクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラク톤、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、及びグリシジルアクリレート等が挙げられる。
- [0042] メタクリル酸エステル化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ノルマルヘキシルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 2-トリクロロエチルメタクリレート、2-ブロモエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、5-メタクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラク톤、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、グリシジルメタクリレート、2-フェニルエチルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、及びブロモフェニルメタクリレート等が挙げられる。
- [0043] アクリルアミド化合物としては、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、及びN-アントリルアクリルアミド等が挙げられる。
- [0044] メタクリルアミド化合物としては、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、及びN-アントリルアクリルアミド等が挙げられる。
- [0045] ビニル化合物としては、ビニルアルコール、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、メ

チルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ビニル酢酸、ビニルトリメトキシシラン、2-クロロエチルビニルエーテル、2-メトキシエチルビニルエーテル、ビニルナフタレン、及びビニルアントラセン等が挙げられる。

[0046] スチレン化合物としては、スチレン、ヒドロキシスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、メキシスチレン、シアノスチレン、及びアセチルスチレン等が挙げられる。

[0047] マレイミド化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、及びN-ヒドロキシエチルマレイミド等が挙げられる。

[0048] 本発明のリソグラフィ用下層膜形成組成物が有機ポリマー化合物を含む場合、その含有量は、固形分中、0.1～50質量%、好ましくは1～25質量%、より好ましくは5～10質量%である。また、有機ポリマー化合物の分子量は、重量平均分子量として、例えば1000～1000000、好ましくは3000～300000、より好ましくは5000～200000、最も好ましくは10000～100000である。

[0049] 本発明のリソグラフィ用下層膜形成組成物は光酸発生剤を含むこともできる。

光酸発生剤は、フォトレジストの露光時に酸を生ずる。そのため、下層膜の酸性度の調整ができる。これは、下層膜の酸性度を上層のフォトレジストとの酸性度に合わせるための一つの方法である。また、下層膜の酸性度の調整によって、上層に形成されるフォトレジストのパターン形状の調整ができる。

[0050] 光酸発生剤としては、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、及びジスルホニルジアゾメタン化合物等が挙げられる。

[0051] オニウム塩化合物としては、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-ノルマルブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-ノルマルオクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート及びビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等のヨードニウム塩化合物、及びトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート

及びトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等のスルホニウム塩化合物等が挙げられる。

[0052] スルホンイミド化合物としては、例えばN-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ノナフルオローノルマルブタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド及びN-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ナフタルイミド等が挙げられる。

[0053] ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)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(フェニルスルホニル)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(2,4-ジメチルベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、及びメチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン等が挙げられる。

[0054] 光酸発生剤は、一種のみでも、二種以上を組み合わせても使用することができる。

[0055] 本発明のリソグラフィ用下層膜形成組成物に光酸発生剤が含まれる場合、その含有量は、固形分中、0.01～10質量%、好ましくは0.1～5質量%、より好ましくは0.5～2質量%である。

[0056] 本発明のリソグラフィ用下層膜形成組成物は無機微粒子を含むこともできる。

無機微粒子としては、チタンナイトライド、チタンオキシナイトライド、シリコンナイトライド、シリコンオキシナイトライド、タンタルナイトライド、タンタルオキシナイトライド、タングステンナイトライド、タングステンオキシナイトライド、セリウムナイトライド、セリウムオキシナイトライド、ゲルマニウムナイトライド、ゲルマニウムオキシナイトライド、ハフニウムナイトライド、ハフニウムオキシナイトライド、セシウムナイトライド、セシウムオキシナイトライド、ガリウムナイトライド、及びガリウムオキシナイトライド等の無機物の粒子が挙げられる。そして、無機微粒子は、粒子径が1～100nm、又は2～10nmであることが好ましい。無機微粒子を添加することによって、形成される下層膜の耐エッチング性を調整することができる。

[0057] 本発明のリソグラフィ用下層膜形成組成物に無機微粒子が含まれる場合、その含有量は、固形分中、0.1～30質量%、好ましくは1～10質量%、より好ましくは2～5質量%である。

- [0058] 本発明のリソグラフィー用下層膜形成組成物には、上記したもの以外にも必要に応じて、架橋性化合物、架橋触媒、界面活性剤、レオロジー調整剤、高分子分散剤及び接着補助剤等を添加することができる。界面活性剤はピンホールやストレーション等の発生を抑制するのに有効である。レオロジー調整剤は、下層膜形成組成物の流動性を向上させ、特に焼成工程において、ホール内部への下層膜形成組成物の充填性を高めるのに有効である。接着補助剤は、半導体基板又はフォトレジストと下層膜の密着性を向上させるのに有効である。
- [0059] 架橋性化合物としては、前記のヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基で置換された窒素原子を有する含窒素化合物が挙げられる。
- [0060] 本発明のリソグラフィー用下層膜形成組成物に架橋性化合物が含まれる場合、その含有量は、固形分中、1～50質量%、好ましくは2～30質量%、より好ましくは3～10質量%である。
- [0061] 本発明のリソグラフィー用下層膜形成組成物が架橋性化合物を含む場合、併せて、架橋触媒を含むこともできる。架橋触媒を使用することにより、架橋性化合物の架橋反応が促進される。架橋触媒としては、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸、スルホサリチル酸、4-クロロベンゼンスルホン酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、カンファースルホン酸、スルホサリチル酸、及びピリジニウム-1-ナフタレンスルホン酸等のスルホン酸化合物を挙げることができる。架橋触媒は、一種のみを使用することも、二種以上を組み合わせることもできる。本発明のリソグラフィー用下層膜形成組成物に架橋触媒が含まれる場合、その含有量は、前記架橋性化合物100質量部に対して0.1～50質量部、好ましくは1～10質量部である。
- [0062] 界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフエノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブ

ロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、商品名エフトップEF301、EF303、EF352((株)トーケムプロダクツ製)、商品名メガファックF171、F173、R-08、R-30(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、商品名アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤、及びオルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独で使用することも、二種以上を組合わせて使用することもできる。本発明の下層膜形成組成物において界面活性剤が含まれる場合、その含有量は、固形分中、0.0001~5質量%、好ましくは0.001~2質量%である。

- [0063] 高分子分散剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールジエステル類、ソルビトールのエチレンオキシド付加体類、ソルビトールのプロピレンオキシド付加体類、ソルビトールのエチレンオキシド・プロピレンオキシド混合付加体類、ポリエチレンポリアミンのエチレンオキシド付加体類、ポリエチレンポリアミンのプロピレンオキシド付加体類、ポリエチレンポリアミンのエチレンオキシド・プロピレンオキシド混合付加体類、ノニルフェニルエーテルホルマリン縮合物のエチレンオキシド付加体類、ポリ(メタ)アクリル酸塩類、カルボキシル基含有不飽和モノマーと他のビニル化合物との共重合体塩類、ポリ(メタ)アクリル酸の部分アルキルエステル又はその塩類、ポリスチレンスルホン酸塩類、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物類、ポリアルキレンポリアミン類、ソルビタン脂肪酸エステル類、脂肪酸変性ポリエステル類、ポリアミド、3級アミン変性ポリウレタン類、及び3級アミン変性ポリエステル類等を用いることができる。これらは単独で、又は二種以上の組合せで使用される。

[0064] 本発明のリソグラフィー用下層膜形成組成物に使用される溶剤としては、前記の固形分を溶解できる溶剤であれば、いかなるものでも使用することができる。このような溶剤としては、例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコール、プロピ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ブチルエーテル、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エチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、エチ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エチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチ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エチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピ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ジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸アミル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2

ーヒドロキシー3ーメチル酪酸メチル、メキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3ーメキシプロピオン酸メチル、3ーエトキシプロピオン酸エチル、3ーメキシプロピオン酸エチル、3ーメキシブチルアセテート、3ーメキシプロピルアセテート、3ーメチルー3ーメキシブチルアセテート、3ーメチルー3ーメキシブチルプロピオネート、3ーメチルー3ーメキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2ーヘプタノン、3ーヘプタノン、4ーヘプタノン、シクロヘキサノン、N, Nージメチルホルムアミド、Nーメチルアセトアミド、N, Nージメチルアセトアミド、Nーメチルピロリドン、及びγーブチロラクトン等を挙げることができる。これらの溶剤は単独で、又は二種以上の組合わせで使用される。

[0065] 以下、本発明のリソグラフィー用下層膜形成組成物の使用について説明する。

半導体装置の製造に使用される基板(例えば、シリコンウエハー基板、シリコン／二酸化シリコン被覆基板、シリコンナイトライド基板、ガラス基板、ITO基板、ポリイミド基板、及び低誘電率材料(low-k材料)被覆基板等)の上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により本発明のリソグラフィー用下層膜形成組成物が塗布され、その後、焼成することにより下層膜が形成される。焼成条件としては、焼成温度100℃～400℃、焼成時間0.5～60分間の中から適宜選択される。焼成温度は、好ましくは150℃～250℃、より好ましくは185℃～225℃であり、焼成時間は、1～10分間、好ましくは2.5～7.5分間である。下層膜の膜厚は、例えば、1～1000nm、好ましくは10～500nm、より好ましくは50～100nmである。

[0066] 次いで、その下層膜の上に、フォトレジストの層が形成される。フォトレジストの層の形成は、周知の方法、すなわち、フォトレジスト組成物溶液の下層膜上への塗布及び焼成によって行なうことができる。フォトレジストの膜厚は、例えば50～10000nmである。

[0067] 本発明において、下層膜の上層に塗布、形成されるフォトレジストは、特に制限がなく、汎用されているネガ型フォトレジスト、ポジ型フォトレジストのいずれも使用することができる。フォトレジストとしては、例えば、ノボラック樹脂と1,2ーナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解

速度を上昇させる基を有するバインダーと光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジスト、酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤とからなる化学増幅型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物と光酸発生剤からなる化学増幅型フォトレジスト等があり、例えば、シプレー社製商品名APEX-E、住友化学工業(株)製商品名PAR710、及び信越化学工業(株)製商品名SEPR430等が挙げられる。

[0068] 次に、下層膜とフォトレジストの層で被覆された半導体基板が、所定のマスクを通して露光を行なわれる。露光には、KrFエキシマレーザ(波長248nm)、ArFエキシマレーザ(波長193nm)及びF2エキシマレーザ(波長157nm)等を使用することができる。露光後、必要に応じて露光後加熱(post exposure bake)を行なうこともできる。露光後加熱の条件は、加熱温度70℃～150℃、加熱時間0.3～10分間から適宜選択される。

[0069] 次いで、現像液によって現像が行なわれる。これにより、例えばポジ型フォトレジストが使用された場合は、露光された部分のフォトレジストが除去され、フォトレジストのパターンが形成される。現像液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリン等の水酸化四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミン等のアミン水溶液等のアルカリ性水溶液を例として挙げる事ができる。更に、これらの現像液に界面活性剤などを加えることもできる。現像の条件は、温度5～50℃、時間10～300秒から適宜選択される。

[0070] 次いで、フォトレジストが除去された部分の下層膜をドライエッチングによって取り除き、半導体基板を露出させる。下層膜のドライエッチングには塩素系ガスを使用することが好ましい。塩素系ガスによるドライエッチングでは、基本的に有機物質からなるフォトレジストは除去されにくい。これに対し、無機物質である金属酸化物を多く含む本発明の下層膜は、塩素系ガスによって速やかに除去される。そのため、下層膜のドライエッチングに伴うフォトレジストの膜厚の減少を抑えることができる。そして、その

結果、フォトレジストを薄膜で使用することが可能となる。塩素系ガスとしては、例えば、ジクロロボラン、トリクロロボラン、塩素、四塩化炭素、及びクロロホルム等が挙げられる。

[0071] その後、パターン化されたフォトレジスト及び下層膜からなる膜を保護膜として、半導体基板の加工が行なわれる。半導体基板の加工はフッ素系ガスによるドライエッチングによって行なわれることが好ましい。無機物質を多く含む本発明の下層膜は、フッ素系ガスによるドライエッチングでは除去されにくい。

[0072] フッ素系ガスとしては、例えば、テトラフルオロメタン、パーフルオロシクロブタン(C_4F_8)、パーフルオロプロパン(C_3F_8)、トリフルオロメタン、及びジフルオロメタン(CH_2F_2)等が挙げられる。

[0073] また、本発明の下層膜の上層には、フォトレジストの塗布、形成前に有機系の反射防止膜を形成することができる。そこで使用される反射防止膜組成物としては特に制限はなく、これまでリソグラフィーフプロセスにおいて慣用されているものの中から任意に選択して使用することができ、また、慣用されている方法、例えば、スピナー、コーターによる塗布及び焼成によって反射防止膜の形成を行なうことができる。

[0074] 本発明のリソグラフィーフ用下層膜形成組成物より形成される下層膜はまた、リソグラフィーフプロセスにおいて使用される光の波長によっては、その光に対する吸収を有することがある。そして、そのような場合には、基板からの反射光を防止する効果を有する層として機能する。さらに、本発明の下層膜は、基板とフォトレジストとの相互作用の防止するための層、フォトレジストに用いられる材料又はフォトレジストへの露光時に生成する物質の基板への悪作用を防ぐための層、焼成時に半導体基板から生成する物質の上層フォトレジストへの拡散を防ぐための層として使用することも可能である。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。

実施例

[0075] 実施例1

水0.716g及び硝酸アルミニウム0.785gを乳酸エチル37.71gに加え、室温で3

0分間攪拌した。次いで、その溶液にジルコニウムテトラブトキシド10.78gを添加し、その後、室温で30分間攪拌し、金属酸化物を含む溶液を得た。そして、その溶液を孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0076] フォトレジスト溶剤への溶出試験

実施例1で得た下層膜形成組成物の溶液をスピナーにより、シリコンウエハー基板上に塗布した。ホットプレート上、205℃で5分間焼成し、下層膜(膜厚400nm)を形成した。この下層膜をフォトレジストに使用される溶剤である乳酸エチル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルに浸漬し、それらの溶剤に不溶であることを確認した。

[0077] フォトレジストとのインターミキシングの試験

前記と同様にして、実施例1で得た下層膜形成組成物の溶液よりシリコンウエハー基板上に下層膜(膜厚400nm)を形成した。この下層膜の上層に、フォトレジスト溶液(シプレー社製、商品名APEX-E)をスピナーにより塗布した。ホットプレート上、90℃で1分間焼成して、フォトレジストを形成した。そして、フォトレジストを露光後、露光後加熱を90℃で1.5分間行なった。フォトレジストを現像させた後、下層膜の膜厚を測定し、下層膜とフォトレジストとのインターミキシングが起こっていないことを確認した。

[0078] 光学パラメータの測定

前記と同様にして、実施例1で得た下層膜形成組成物の溶液よりシリコンウエハー基板上に下層膜(膜厚300nm)を形成した。そして、分光エリプソメーターにより、下層膜の波長193nmでの屈折率(n値)及び減衰係数(k値)を測定したところ、屈折率は1.88であり、減衰係数は0.22であった。

[0079] ドライエッチング速度の試験

前記と同様にして、実施例1で得た下層膜形成組成物の溶液よりシリコンウエハー基板上に下層膜(膜厚400nm)を形成した。そして、日本サイエンティフィック製RIEシステムES401を用い、ドライエッチングガスとしてCF₄を使用した条件下で、その下層膜のドライエッチング速度を測定した。エッチング速度は29.0nm/秒であった。

[0080] 実施例2

水0.2927g、ヘキサメトキシメチルメラミン1.944g及びピリジニウム-p-トルエンスルホン酸0.056gを乳酸エチル31.46gに加え、室温で30分間攪拌した。次いで、その溶液にジルコニウムテトラブトキシド6.2439gを添加し、その後、室温で30分間攪拌し、金属酸化物を含む溶液を得た。そして、その溶液を孔径0.2 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0081] フォトレジスト溶剤への溶出試験

実施例2で得た下層膜形成組成物の溶液をスピナーにより、シリコンウエハー基板上に塗布した。ホットプレート上、205℃で5分間焼成し、下層膜(膜厚400nm)を形成した。この下層膜をフォトレジストに使用される溶剤である乳酸エチル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルに浸漬し、それらの溶剤に不溶であることを確認した。

[0082] フォトレジストとのインターミキシングの試験

前記と同様にして、実施例2で得た下層膜形成組成物の溶液よりシリコンウエハー基板上に下層膜(膜厚400nm)を形成した。この下層膜の上層に、フォトレジスト溶液(シプレー社製、商品名APEX-E)をスピナーにより塗布した。ホットプレート上、90℃で1分間焼成して、フォトレジストを形成した。そして、フォトレジストを露光後、露光後加熱を90℃で1.5分間行なった。フォトレジストを現像させた後、下層膜の膜厚を測定し、下層膜とフォトレジストとのインターミキシングが起こっていないことを確認した。

[0083] 光学パラメータの測定

前記と同様にして、実施例2で得た下層膜形成組成物の溶液よりシリコンウエハー基板上に下層膜(膜厚300nm)を形成した。そして、分光エリプソメーターにより、下層膜の波長193nmでの屈折率(n値)及び減衰係数(k値)を測定したところ、屈折率は1.72であり、減衰係数は0.12であった。

[0084] ドライエッチング速度の試験

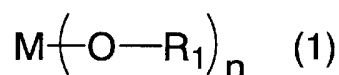
前記と同様にして、実施例2で得た下層膜形成組成物の溶液よりシリコンウエハー基板上に下層膜(膜厚400nm)を形成した。そして、日本サイエンティフィック製RIE

システムES401を用い、ドライエッチングガスとして CF_4 を使用した条件下で、その下層膜のドライエッチング速度を測定した。エッチング速度は28.7nm／秒であった。

請求の範囲

[1] 式(1):

[化1]



(式中、Mはジルコニウム、イットリウム、セリウム及びハフニウムからなる群から選ばれた金属原子を表し、 R_1 は、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数6～14のアリール基、炭素原子数7～15のアラルキル基、炭素原子数7～15のアリールオキシアルキル基、又は炭素原子数2～10のアルコキシアルキル基を表し、nは前記金属原子の価数に対応した数を表す)で表されるオキシ金属化合物の加水分解反応によって得られる金属酸化物、及び溶剤を含むことを特徴とするリソグラフィー用下層膜形成組成物。

[2] 前記加水分解反応が、有機溶剤中で、前記オキシ金属化合物100質量部に対して5～40質量部の水及び0.1～20質量部の触媒を用い、反応温度0～50℃、反応時間0.1～10時間で行なわれることを特徴とする、請求項1に記載のリソグラフィー用下層膜形成組成物。

[3] 前記加水分解反応が、前記オキシ金属化合物100質量部に対して1～60質量部のヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基で置換された窒素原子を有する含窒素化合物の存在下で行なわれることを特徴とする、請求項1に記載のリソグラフィー用下層膜形成組成物。

[4] 前記オキシ金属化合物が、ジルコニウムテトラブトキシドであることを特徴とする、請求項1に記載のリソグラフィー用下層膜形成組成物。

[5] 更に、有機ポリマー化合物を含むことを特徴とする、請求項1に記載のリソグラフィー用下層膜形成組成物。

[6] 請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載のリソグラフィー用下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し、焼成することにより形成される、フォトレジスト層の下層として使用される下層膜。

[7] 前記焼成が、温度150℃～250℃、時間1分～10分で行なわれることを特徴とする

、請求項6に記載の下層膜。

- [8] 請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載のリソグラフィー用下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し、焼成して下層膜を形成する工程、前記下層膜上にフォトレジスト層を形成する工程、前記下層膜と前記フォトレジスト層で被覆された半導体基板を露光する工程、露光後に現像する工程、を含む半導体装置の製造に使用されるフォトレジストパターンの形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/018294

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/11 (2006.01), **G03F7/26** (2006.01), **C08G79/00** (2006.01), **H01L21/027** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/11 (2006.01), **G03F7/26** (2006.01), **C08G79/00** (2006.01), **H01L21/027** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2000-275820 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 06 October, 2000 (06.10.00), Full text (Family: none)	1, 4 2, 6-7 3
Y	JP 2002-343767 A (Toshiba Corp.), 29 November, 2002 (29.11.02), Full text; all drawings & US 2003/64323 A1 & US 2005/153245 A1	6, 7
Y	JP 58-9140 A (International Business Machines Corp.), 19 January, 1983 (19.01.83), Full text; all drawings & CA 1184321 A1 & EP 68098 A2 & US 4524126 A	6, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 October, 2005 (24.10.05)

Date of mailing of the international search report
01 November, 2005 (01.11.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/018294

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-166490 A (JSR Corp.), 22 June, 2001 (22.06.01), Full text (Family: none)	2, 5
A	JP 2000-10293 A (JSR Corp.), 14 January, 2000 (14.01.00), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 1-137635 A (International Business Machines Corp.), 30 May, 1989 (30.05.89), Full text; all drawings & EP 314599 A2 & US 4826564 A	1-7
A	JP 2001-53068 A (Shipley Co., L.L.C.), 23 February, 2001 (23.02.01), Full text; all drawings & EP 1061560 A2 & TW 466581 B & US 2002/195419 A1	1-7
A	JP 2003-63166 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 05 March, 2003 (05.03.03), Full text & EP 1266767 A2 & US 2003/143407 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ G03F7/11 (2006.01), G03F7/26 (2006.01), C08G79/00 (2006.01), H01L21/027 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ G03F7/11 (2006.01), G03F7/26 (2006.01), C08G79/00 (2006.01), H01L21/027 (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	J P 2000-275820 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2000.10.06, 全文 (ファミリーなし)	1, 4 2, 6-7 3
Y	J P 2002-343767 A (株式会社東芝) 2002.11.29, 全文, 全図 & US 2003/64323 A1 & US 2005/153245 A1	6, 7

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.10.2005

国際調査報告の発送日

01.11.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

倉持 俊輔

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 58-9140 A (インターナショナル・ビジネス・マシー ンズ・コーポレーション) 1983.01.19, 全文, 全図 & CA 1184321 A1 & EP 68098 A2 & US 4524126 A	6, 7
Y	JP 2001-166490 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.06.22, 全文 (ファミリーなし)	2, 5
A	JP 2000-10293 A (ジェイエスアール株式会社) 2000.01.14, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 1-137635 A (インターナショナル・ビジネス・マシ ーンズ・コーポレーション) 1989.05.30, 全文, 全図 & EP 314599 A2 & US 4826564 A	1-7
A	JP 2001-53068 A (シップレーカンパニー エル エル シー) 2001.02.23, 全文, 全図 & EP 1061560 A2 & TW 466581 B & US 2002/195419 A1	1-7
A	JP 2003-63166 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.03.05, 全文 & EP 1266767 A2 & US 2003/143407 A1	1-7