

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-129266

(P2023-129266A)

(43)公開日 令和5年9月14日(2023.9.14)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード(参考)	
G 0 3 F	7/11 (2006.01)	G 0 3 F	7/11	5 0 2	2 H 1 9 6
G 0 3 F	7/26 (2006.01)	G 0 3 F	7/11	5 0 3	2 H 2 2 5
C 0 8 K	3/22 (2006.01)	G 0 3 F	7/26	5 1 1	4 J 0 0 2
C 0 8 L	101/02 (2006.01)	C 0 8 K	3/22		4 J 1 2 7
C 0 8 K	5/00 (2006.01)	C 0 8 L	101/02		5 F 0 5 8
		審査請求	未請求	請求項の数	23 O L (全75頁) 最終頁に続く

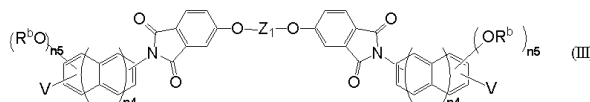
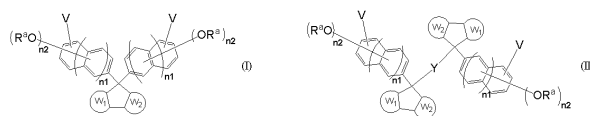
(21)出願番号	特願2023-11563(P2023-11563)	(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号
(22)出願日	令和5年1月30日(2023.1.30)	(74)代理人	100102532 弁理士 好宮 幹夫
(31)優先権主張番号	特願2022-32998(P2022-32998)	(74)代理人	100194881 弁理士 小林 俊弘
(32)優先日	令和4年3月3日(2022.3.3)	(74)代理人	100215142 弁理士 大塚 徹
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	小林 直貴 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術 研究所内
		(72)発明者	郡 大佑 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属酸化膜形成用組成物、パターン形成方法、及び金属酸化膜形成方法

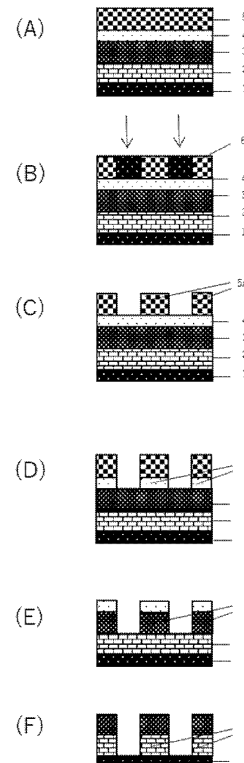
(57)【要約】 (修正有)

【課題】有機下層膜材料に対して優れたドライエッチング耐性を有するとともに、高度な埋め込み/平坦化特性を併せ持つ金属酸化膜形成用組成物等の提供。

【解決手段】金属酸化膜形成用組成物であって、(A)金属酸化物ナノ粒子と、(B)一般式(I)、(II)及び(III)から選択される一種以上で示される化合物及び/又は分子量5000以下の重合体である流動性促進剤、及び(C)有機溶剤を含有するものであり、前記(A)金属酸化物ナノ粒子と、前記(B)流動性促進剤の重量割合が、10/90~90/10である。



【選択図】



【特許請求の範囲】

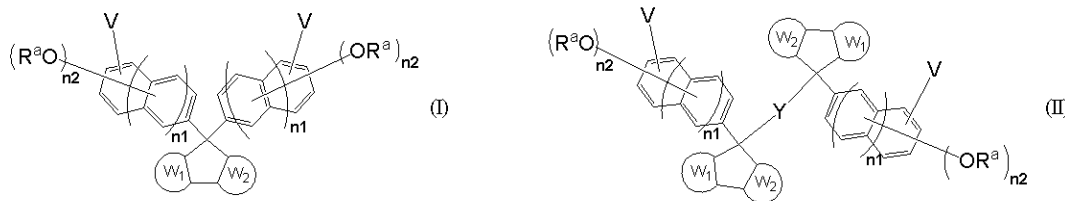
【請求項 1】

金属酸化膜形成用組成物であって、

(A) 金属氧化物ナノ粒子と、(B) 下記一般式(I)、一般式(II)及び一般式(III)から選択される一種以上で示される化合物及び/又は分子量5000以下の重合体である流動性促進剤、及び(C)有機溶剤を含有するものであり、

前記(A)金属氧化物ナノ粒子と、前記(B)流動性促進剤の重量割合が、10/90~90/10であることを特徴とする金属酸化膜形成用組成物。

【化1】

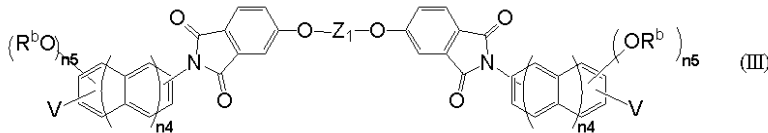


10

(前記一般式(I)および前記一般式(II)中、W₁とW₂はそれぞれ独立に、ベンゼン環又はナフタレン環であり、前記ベンゼン環およびナフタレン環中の水素原子は炭素数1~6の炭化水素基で置換されていてもよい。R^aは水素原子、又は炭素数1~10の飽和炭化水素基もしくは炭素数2~10の不飽和炭化水素基であり、Yは下記一般式(1)で示される基である。n₁は0又は1であり、n₂は1又は2であり、Vはそれぞれ独立に水素原子又は連結部を表す。)

20

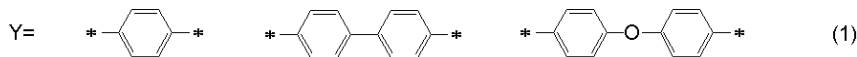
【化2】



(前記一般式(III)中、Z₁は下記一般式(2)で示される基であり、R^bは水素原子又は炭素数1~10の飽和炭化水素基もしくは炭素数2~10の不飽和炭化水素基である。n₄は0又は1であり、n₅は1又は2であり、Vはそれぞれ独立に水素原子又は連結部を表す。)

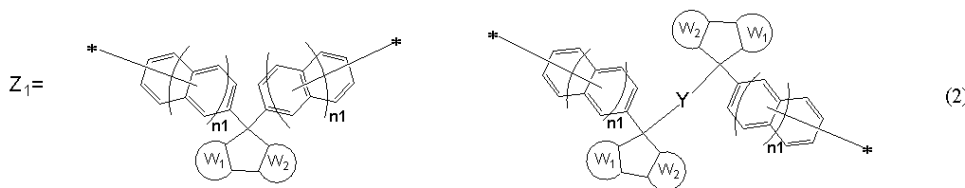
30

【化3】



(*は結合手を表す。)

【化4】



40

(前記一般式(2)中、W₁、W₂、Y、n₁は前記と同じである。)

【請求項 2】

前記(A)金属氧化物ナノ粒子が、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウム、タンゲステン、チタン、銅、スズ、セリウム、インジウム、亜鉛、イットリウム、ランタン、ク

50

ロム、コバルト、白金、鉄、アンチモン及びゲルマニウムからなる群から選択される金属の酸化物ナノ粒子の一種以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の金属酸化膜形成用組成物。

【請求項 3】

前記 (A) 金属酸化物ナノ粒子が、酸化ジルコニウムナノ粒子、酸化ハフニウムナノ粒子、酸化タングステンナノ粒子、酸化チタンナノ粒子、酸化スズナノ粒子からなる群から選択される一種以上のものであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の金属酸化膜形成用組成物。

【請求項 4】

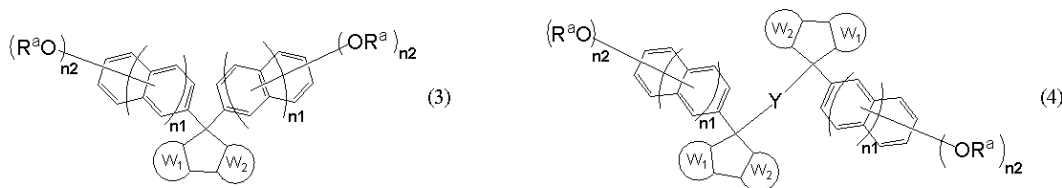
前記 (A) 金属酸化物ナノ粒子が、100 nm 以下の平均一次粒子径を有するものであることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載の金属酸化膜形成用組成物。

10

【請求項 5】

前記 (B) 流動性促進剤が下記一般式 (3)、(4) 及び (5) から選択される一種以上で示される化合物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金属酸化膜形成用組成物。

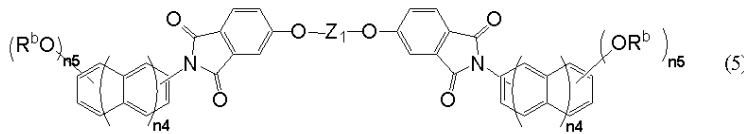
【化 5】



20

(前記一般式 (3) および (4) 中、W₁、W₂、R^a、Y、n₁、n₂ は前記と同じである。)

【化 6】



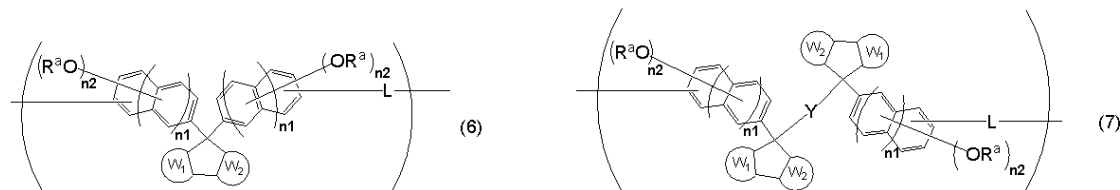
30

(前記一般式 (5) 中、Z₁、R^b、n₄、n₅ は前記と同じである。)

【請求項 6】

前記 (B) 流動性促進剤が下記一般式 (6)、(7) 及び (8) から選択される一種以上で示される繰り返し単位を有する重合体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金属酸化膜形成用組成物。

【化 7】

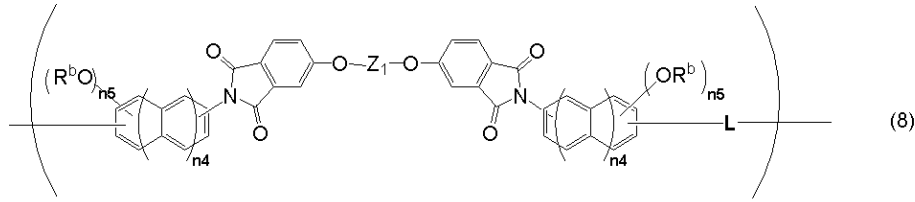


40

(前記一般式 (6) および (7) 中、W₁、W₂、R^a、Y、n₁、n₂ は前記と同じであり、L は炭素数 1 ~ 40 の 2 価の有機基である。)

50

【化 8】



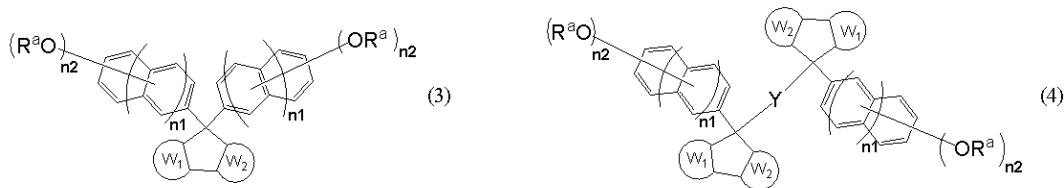
(前記一般式(8)中、 Z_1 、 R^b 、 n_4 、 n_5 は前記と同じであり、 L は炭素数1~40の2価の有機基である。)

10

【請求項 7】

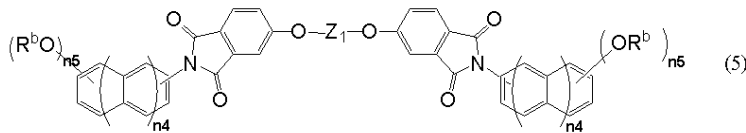
前記金属酸化膜形成用組成物が、前記(B)成分として下記一般式(3)~(5)で示される化合物のいずれか1種以上と、下記一般式(6)~(8)で示される繰り返し構造単位を有する重合体のいずれか1種以上を含有するものであることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の金属酸化膜形成用組成物。

【化 9】

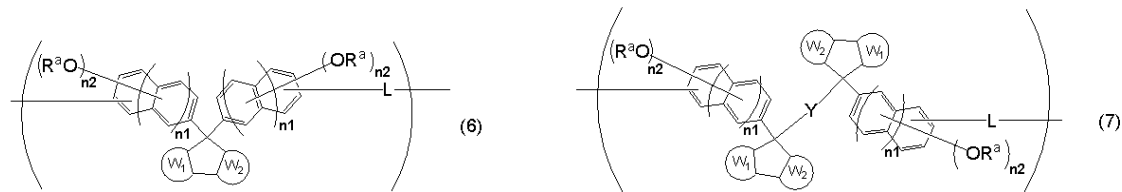


20

【化 10】

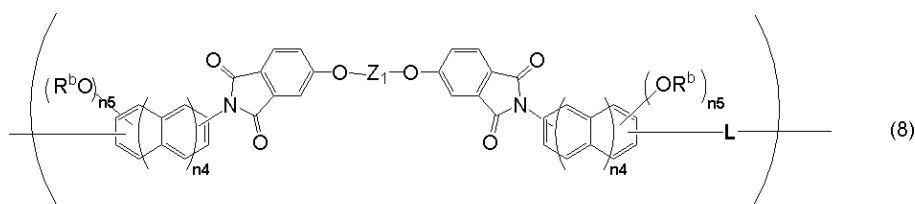


【化 11】



30

【化 12】



40

(前記一般式中、 W_1 、 W_2 、 R^a 、 Y 、 n_1 、 n_2 、 Z_1 、 R^b 、 n_4 、 n_5 は前記と同じであり、 L は炭素数1~40の2価の有機基である。)

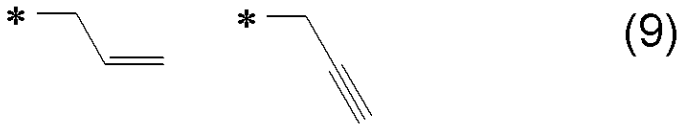
【請求項 8】

前記一般式(I)および(II)中の R^a 、および前記一般式(III)中の R^b が、水素原子、又は下記一般式(9)で示される構造のいずれかであることを特徴とする請求

50

項 1 から請求項 7 のいずれか一項に記載の金属酸化膜形成用組成物。

【化 1 3】



(* は酸素原子との結合部を表す。)

【請求項 9】

前記 R^a および R^b のうち、水素原子の割合を a、前記一般式 (9) で示される構造の割合を b とした場合、前記 (B) 成分全体で a + b = 1、0.2 ≤ b ≤ 0.8 の関係を満たすものであることを特徴とする請求項 8 に記載の金属酸化膜形成用組成物。 10

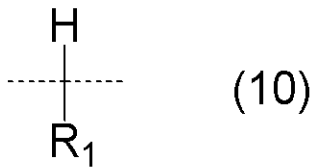
【請求項 10】

前記一般式 (3)、(4) 及び (5) から選択される一種以上で示される化合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によるポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比率 M_w / M_n (即ち、分散度) が、それぞれの化合物が 1.00 ≤ M_w / M_n ≤ 1.25 の範囲内であることを特徴とする請求項 5 又は請求項 7 に記載の金属酸化膜形成用組成物。

【請求項 11】

前記 L が下記一般式 (10) で示される 2 価の有機基であることを特徴とする請求項 6 又は請求項 7 に記載の金属酸化膜形成用組成物。 20

【化 1 4】



(上記一般式 (10) 中、R₁ は水素原子又は炭素数が 6 ~ 20 個の芳香環を含む有機基であり、破線は結合手を表す。) 30

【請求項 12】

前記一般式 (6)、(7) 及び (8) から選択される一種以上で示される重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によるポリスチレン換算の重量平均分子量が、1000 ~ 5000 であることを特徴とする請求項 6、請求項 7 又は請求項 11 に記載の金属酸化膜形成用組成物。

【請求項 13】

前記 (C) 有機溶剤は、沸点が 180 °C 未満の有機溶剤の 1 種以上と、沸点が 180 °C 以上の有機溶剤の 1 種以上との混合物であることを特徴とする請求項 1 から請求項 12 のいずれか一項に記載の金属酸化膜形成用組成物。 40

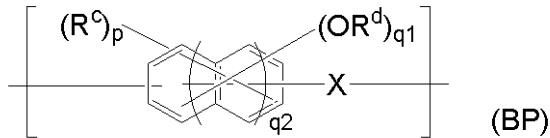
【請求項 14】

前記金属酸化膜形成用組成物が、更に架橋剤、界面活性剤、酸発生剤、可塑剤及びブレンド用ポリマーのうち 1 種以上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 13 のいずれか 1 項に記載の金属酸化膜形成用組成物。

【請求項 15】

前記ブレンド用ポリマーが下記一般式 (B P) を含む重合体であることを特徴とする請求項 1 から請求項 14 のいずれか 1 項に記載の金属酸化膜形成用組成物。

【化 1 5】



(上記一般式(BP)中、 R^c は炭素数1~10の飽和又は不飽和の1価の有機基、 R^d は水素原子、又は炭素数1~10の飽和炭化水素基もしくは炭素数2~10の不飽和炭化水素基、 X は炭素数1~30の2価の有機基であり、 p は0~5の整数、 q_1 は1~6の整数、 $p+q_1$ は1以上6以下の整数であり、 q_2 は0又は1である。)

【請求項16】

被加工基板にパターンを形成する方法であって、

(I-1)被加工基板に、請求項1から請求項15のいずれか一項に記載の金属酸化膜形成用組成物を塗布後、熱処理することにより金属酸化膜を形成する工程、

(I-2)前記金属酸化膜上に、フォトリソ材料を用いてレジスト上層膜を形成する工程、

(I-3)前記レジスト上層膜をパターン露光した後、現像液で現像して、前記レジスト上層膜にパターンを形成する工程、

(I-4)前記パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして、ドライエッチングで前記金属酸化膜にパターンを転写する工程、及び

(I-5)前記パターンが形成された金属酸化膜をマスクにして前記被加工基板を加工して前記被加工基板にパターンを形成する工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項17】

被加工基板にパターンを形成する方法であって、

(II-1)被加工基板に、請求項1から請求項15のいずれか一項に記載の金属酸化膜形成用組成物を塗布後、熱処理することにより金属酸化膜を形成する工程、

(II-2)前記金属酸化膜上に、ケイ素含有レジスト中間膜材料を用いてケイ素含有レジスト中間膜を形成する工程、

(II-3)前記レジスト中間膜上に、フォトリソ材料を用いてレジスト上層膜を形成する工程、

(II-4)前記レジスト上層膜をパターン露光した後、現像液で現像して、前記レジスト上層膜にパターンを形成する工程、

(II-5)前記パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして、ドライエッチングで前記レジスト中間膜にパターンを転写する工程、

(II-6)前記パターンが転写されたレジスト中間膜をマスクにして、ドライエッチングで前記金属酸化膜にパターンを転写する工程、及び

(II-7)前記パターンが形成された金属酸化膜をマスクにして前記被加工基板を加工して前記被加工基板にパターンを形成する工程を有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項18】

被加工基板にパターンを形成する方法であって、

(III-1)被加工基板に、請求項1から請求項15のいずれか一項に記載の金属酸化膜形成用組成物を塗布後、熱処理することにより金属酸化膜を形成する工程、

(III-2)前記金属酸化膜上に、ケイ素酸化膜、ケイ素窒化膜、及びケイ素酸化窒化膜から選ばれる無機ハードマスク中間膜を形成する工程、

(III-3)前記無機ハードマスク中間膜上に、有機薄膜を形成する工程、

(III-4)前記有機薄膜上に、フォトリソ材料を用いてレジスト上層膜を形成する工程、

10

20

30

40

50

(I I I - 5) 前記レジスト上層膜をパターン露光した後、現像液で現像して、前記レジスト上層膜にパターンを形成する工程、
 (I I I - 6) 前記パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして、ドライエッチングで前記有機薄膜及び前記無機ハードマスク中間膜にパターンを転写する工程、
 (I I I - 7) 前記パターンが転写された無機ハードマスク中間膜をマスクにして、ドライエッチングで前記金属酸化膜にパターンを転写する工程、及び
 (I I I - 8) 前記パターンが形成された金属酸化膜をマスクにして前記被加工基板を加工して前記被加工基板にパターンを形成する工程
 を有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 19】

被加工基板にパターンを形成する方法であって、

(I V - 1) 被加工基板上に、レジスト下層膜を形成する工程、
 (I V - 2) 前記レジスト下層膜上に、レジスト中間膜、又はケイ素酸化膜、ケイ素窒化膜、及びケイ素酸化窒化膜から選ばれる無機ハードマスク中間膜と有機薄膜の組み合わせを形成する工程、
 (I V - 3) 前記レジスト中間膜、又は無機ハードマスク中間膜と有機薄膜の組み合わせ上に、フォトリソ材料を用いてレジスト上層膜を形成する工程、
 (I V - 4) 前記レジスト上層膜をパターン露光した後、現像液で現像して、前記レジスト上層膜にパターンを形成する工程、
 (I V - 5) 前記パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして、ドライエッチングで前記レジスト中間膜、又は前記有機薄膜及び前記無機ハードマスク中間膜にパターンを転写する工程、
 (I V - 6) 前記パターンが転写されたレジスト中間膜、又は無機ハードマスク中間膜をマスクにして、ドライエッチングで前記レジスト下層膜にパターンを転写する工程、
 (I V - 7) 前記パターンが形成された前記レジスト下層膜上に、請求項 1 から請求項 15 のいずれか一項に記載の金属酸化膜形成用組成物を塗布後、熱処理することにより金属酸化膜を被覆し、前記レジスト下層膜パターン間を前記金属酸化膜で充填する工程、
 (I V - 8) 前記パターンが形成された前記レジスト下層膜上を覆う前記金属酸化膜を化学的ストリッパ又はドライエッチングでエッチバックし、パターンが形成された前記レジスト下層膜の上面を露出させる工程、
 (I V - 9) 前記レジスト下層膜上面に残っているレジスト中間膜、又はハードマスク中間膜をドライエッチングで除去する工程、
 (I V - 10) 表面が露出した前記パターンが形成された前記レジスト下層膜をドライエッチングで除去し、元のパターンの反転パターンを金属酸化膜上に形成する工程、
 (I V - 11) 前記反転パターンが形成された金属酸化膜をマスクにして前記被加工基板を加工して前記被加工基板にトーン反転式パターンを形成する工程
 を有することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 20】

前記被加工基板として、高さ 30 nm 以上の構造体又は段差を有する基板を用いることを特徴とする請求項 16 から請求項 19 のいずれか一項に記載のパターン形成方法。

【請求項 21】

半導体装置の製造工程で使用される平坦膜として機能する金属酸化膜の形成方法であって、被加工基板上に請求項 1 から請求項 15 のいずれか一項に記載の金属酸化膜形成用組成物を塗布した基板を 100 以上 600 以下の温度で 10 ~ 600 秒間の範囲で熱処理することにより硬化膜を形成することを特徴とする金属酸化膜形成方法。

【請求項 22】

半導体装置の製造工程で使用される平坦膜として機能する金属酸化膜の形成方法であって、被加工基板上に請求項 1 から請求項 15 のいずれか一項に記載の金属酸化膜形成用組成物を塗布した基板を酸素濃度 1 体積 % 以上 21 体積 % 以下の雰囲気中で熱処理することにより硬化膜を形成することを特徴とする金属酸化膜形成方法。

10

20

30

40

50

【請求項 23】

半導体装置の製造工程で使用される平坦膜として機能する金属酸化膜の形成方法であって、被加工基板上に請求項 1 から請求項 15 のいずれか一項に記載の金属酸化膜形成用組成物を塗布した基板を酸素濃度 1 体積%未満の雰囲気中で熱処理することにより硬化膜を形成することを特徴とする金属酸化膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置製造工程における多層レジスト法による微細パターンニングに用いることが可能な金属酸化膜形成用組成物、該組成物を用いたパターン形成方法、及び金属酸化膜形成方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターン寸法の微細化が急速に進んでいる。リソグラフィ技術は、この微細化に併せ、光源の短波長化とそれに対するレジスト組成物の適切な選択により、微細パターンの形成を達成してきた。その中心となったのは単層で使用するポジ型フォトリソレジスト組成物である。この単層ポジ型フォトリソレジスト組成物は、塩素系あるいはフッ素系のガスプラズマによるドライエッチングに対しエッチング耐性を持つ骨格をレジスト樹脂中に持たせ、かつ露光部が溶解するようなスイッチング機構を持たせることによって、露光部を溶解させてパターンを形成し、残存したレジストパターンをエッチングマスクとして被加工基板をドライエッチング加工するものである。

20

【0003】

ところが、使用するフォトリソレジスト膜の膜厚をそのまま微細化、即ちパターン幅をより小さくした場合、フォトリソレジスト膜の解像性能が低下し、また現像液によりフォトリソレジスト膜をパターン現像しようとする、いわゆるアスペクト比が大きくなりすぎ、結果としてパターン崩壊が起こってしまうという問題が発生した。このため、パターンの微細化に伴いフォトリソレジスト膜は薄膜化されてきた。

【0004】

一方、被加工基板の加工には、通常、パターンが形成されたフォトリソレジスト膜をエッチングマスクとして、ドライエッチングにより基板を加工する方法が用いられるが、現実的にはフォトリソレジスト膜と被加工基板の間に完全なエッチング選択性を取ることのできるドライエッチング方法が存在しない。そのため、基板の加工中にフォトリソレジスト膜もダメージを受けて崩壊し、レジストパターンを正確に被加工基板に転写できなくなるという問題があった。そこで、パターンの微細化に伴い、レジスト組成物により高いドライエッチング耐性が求められてきた。しかしながら、その一方で、解像性を高めるために、フォトリソレジスト組成物に使用する樹脂には、露光波長における光吸収の小さな樹脂が求められてきた。そのため、露光光が i 線、KrF、ArF と短波長化するにつれて、樹脂モノボラック樹脂、ポリヒドロキシステレン、脂肪族多環状骨格を持った樹脂と変化してきたが、現実的には基板加工時のドライエッチング条件におけるエッチング速度は速いものになってきてしまっており、解像性の高い最近のフォトリソレジスト組成物は、むしろエッチング耐性が弱くなる傾向にある。

30

40

【0005】

このことから、より薄くよりエッチング耐性の弱いフォトリソレジスト膜で被加工基板をドライエッチング加工しなければならないことになり、この加工工程における材料及びプロセスの確保は急務になってきている。

【0006】

このような問題点を解決する方法の一つとして、多層レジスト法がある。この方法は、フォトリソレジスト膜（即ち、レジスト上層膜）とエッチング選択性が異なるレジスト中間膜をレジスト上層膜と被加工基板の間に介在させ、レジスト上層膜にパターンを得た後、レジスト上層膜パターンをドライエッチングマスクとして、ドライエッチングによりレジス

50

ト中間膜にパターンを転写し、更にレジスト中間膜をドライエッチングマスクとして、ドライエッチングにより被加工基板にパターンを転写する方法である。

【0007】

多層レジスト法の一つに、単層レジスト法で使用されている一般的なレジスト組成物を用いて行うことができる3層レジスト法がある。この3層レジスト法では、例えば、被加工基板上にノボラック樹脂等による有機膜をレジスト下層膜として成膜し、その上にケイ素含有レジスト中間膜をレジスト中間膜として成膜し、その上に通常の有機系フォトリソレジスト膜をレジスト上層膜として形成する。フッ素系ガスプラズマによるドライエッチングを行う際には、有機系のレジスト上層膜は、ケイ素含有レジスト中間膜に対して良好なエッチング選択比が取れるため、レジスト上層膜パターンはフッ素系ガスプラズマによるドライエッチングによりケイ素含有レジスト中間膜に転写することができる。この方法によれば、直接被加工基板を加工するための十分な膜厚を持ったパターンを形成することが難しいレジスト組成物や、基板の加工に十分なドライエッチング耐性を持たないレジスト組成物を用いても、ケイ素含有レジスト中間膜（レジスト中間膜）にパターンを転写することができ、続いて酸素系又は水素系ガスプラズマによるドライエッチングによるパターン転写を行えば、基板の加工に十分なドライエッチング耐性を持つノボラック樹脂等による有機膜（レジスト下層膜）のパターンを得ることができる。上述のようなレジスト下層膜としては、例えば特許文献1に記載のものなど、すでに多くのものが公知となっている。

10

【0008】

一方、近年においては、DRAMメモリの微細化が加速しており、さらなるドライエッチング耐性の改善と、優れた埋め込み特性及び平坦化特性を有するレジスト下層膜の必要性が高まってきている。埋め込み特性及び平坦化特性に優れた塗布型有機下層膜材料としては、例えば特許文献2に記載のものなどが報告されているが、先端世代での適用を見据えた場合、ドライエッチング耐性に懸念があり、従来の塗布型有機下層膜材料の適用限界が近づいている。

20

【0009】

塗布型有機レジスト下層膜材料のドライエッチング耐性の課題に対して、レジスト下層膜に金属酸化膜を使用する方法が注目されている。しかしながら、金属酸化物材料だけでは、流動性が不十分であり、高度な埋め込み・平坦化が困難であるため、流動性を上げるために有機材料を添加した組成物が好ましい。金属酸化物化合物に有機材料を添加した組成物としては、特許文献3や特許文献4で報告されている。埋め込み・平坦化特性については言及されていないが、特許文献3に使用している金属酸化物ジカルボキシレート、および特許文献4に使用している金属酸化物化合物は熱収縮が大きく、充填性の著しい劣化を誘発するため、高度な平坦化特性・埋め込み特性が要求されるレジスト下層膜材料としては不十分である懸念がある。

30

【0010】

これに対して、金属酸化物ナノ粒子に高炭素ポリマーを添加した金属酸化膜形成用組成物が提案されている（特許文献5）。金属酸化物化合物に対して熱収縮の小さい金属酸化物ナノ粒子を用いることで、金属酸化物化合物に対して埋め込み特性の改善が報告されている。また、金属酸化物ナノ粒子の流動性促進剤として高炭素ポリマーの添加が提案されているが、上記高炭素ポリマーでは熱流動性が不十分であり、微細構造パターンの高度な平坦化が要求される先端世代では、平坦化特性が不十分である懸念がある。

40

【0011】

優れたドライエッチング耐性と、熱流動性を有する有機材料としてフルオレン骨格を持つ材料が挙げられる。特許文献6では、末端にオキシラン環及び/又はチラン環とを有するフルオレン化合物を金属酸化物ナノ粒子に添加した硬化性組成物を報告している。ドライエッチング耐性については言及されていないが、オキシラン環、チラン環を有するフルオレン化合物は、硬化性と耐熱性が不十分であり、金属酸化物ナノ粒子由来の優れたドライエッチング耐性を大きく劣化させる懸念がある。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2004-205685号公報

【特許文献2】特許6714493号公報

【特許文献3】特許6342998号公報

【特許文献4】特許5756134号公報

【特許文献5】特許7008075号公報

【特許文献6】特許6587516号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0013】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、従来の有機下層膜材料に対して優れたドライエッチング耐性を有するとともに、高度な埋め込み/平坦化特性を併せ持つ金属酸化膜形成用組成物、この組成物を用いたパターン形成方法、及び金属酸化膜（レジスト下層膜）形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

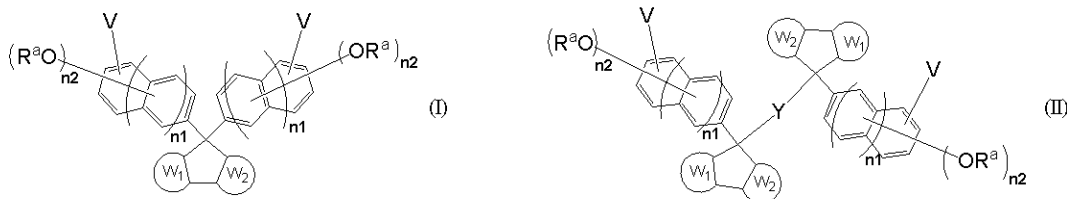
上記課題を解決するために、本発明では、多層レジスト法に用いられるレジスト下層膜材料として用いることができる金属酸化膜形成用組成物であって、

(A) 金属酸化物ナノ粒子と、(B) 下記一般式(I)、一般式(II)及び一般式(III)から選択される一種以上で示される化合物及び/又は分子量5000以下の重合体である流動性促進剤、及び(C) 有機溶剤を含有するものであり、

20

前記(A) 金属酸化物ナノ粒子と、前記(B) 流動性促進剤の重量割合が、10/90~90/10である金属酸化膜形成用組成物を提供する。

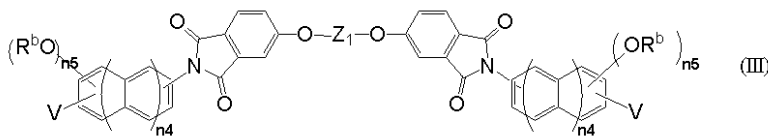
【化1】



30

(前記一般式(I)および前記一般式(II)中、W₁とW₂はそれぞれ独立に、ベンゼン環又はナフタレン環であり、前記ベンゼン環およびナフタレン環中の水素原子は炭素数1~6の炭化水素基で置換されていてもよい。R^aは水素原子、又は炭素数1~10の飽和炭化水素基もしくは炭素数2~10の不飽和炭化水素基であり、Yは下記一般式(1)で示される基である。n₁は0又は1であり、n₂は1又は2であり、Vはそれぞれ独立に水素原子又は連結部を表す。)

【化2】

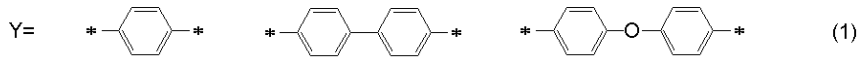


40

(前記一般式(III)中、Z₁は下記一般式(2)で示される基であり、R^bは水素原子又は炭素数1~10の飽和炭化水素基もしくは炭素数2~10の不飽和炭化水素基である。n₄は0又は1であり、n₅は1又は2であり、Vはそれぞれ独立に水素原子又は連結部を表す。)

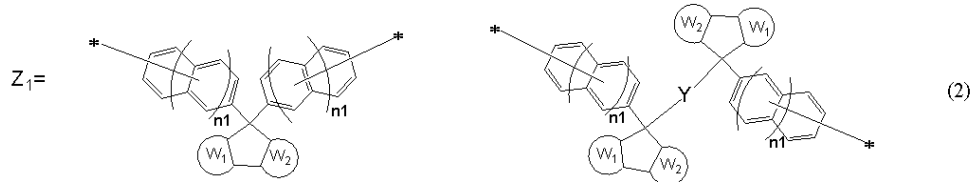
50

【化 3】



(* は結合手を表す。)

【化 4】



(前記一般式 (2) 中、 W_1 、 W_2 、 Y 、 n_1 は前記と同じである。)

【0015】

このような金属酸化膜形成用組成物であれば、ドライエッチング耐性と流動性を高度に両立した流動性促進剤を含むため、金属酸化ナノ粒子由来の優れたドライエッチング耐性を最大限発揮することが可能であり、さらに金属酸化ナノ粒子単独では実現困難な高度な平坦化特性 / 埋め込み特性を併せ持つレジスト下層膜材料として用いることのできる金属酸化膜形成用組成物を提供することが可能である。また、(A) と (B) の比率がこのような範囲の金属酸化膜形成用組成物であれば、埋め込み / 平坦化特性、ドライエッチング耐性などレジスト下層膜に用いた場合に要求される諸物性を適切な範囲で調整することが可能となる。

【0016】

前記 (A) 金属酸化ナノ粒子が、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウム、タンゲステン、チタン、銅、スズ、セリウム、インジウム、亜鉛、イットリウム、ランタン、クロム、コバルト、白金、鉄、アンチモン及びゲルマニウムからなる群から選択される金属の酸化ナノ粒子の一種以上であることが好ましい。

【0017】

このような金属酸化ナノ粒子を用いることで、金属ナノ粒子の分散性 / 安定性に優れた金属酸化膜形成用組成物を調製することが可能となる。

【0018】

前記 (A) 金属酸化ナノ粒子が、酸化ジルコニウムナノ粒子、酸化ハフニウムナノ粒子、酸化タンゲステンナノ粒子、酸化チタンナノ粒子、酸化スズナノ粒子からなる群から選択される一種以上のものであることが好ましい。

【0019】

このような金属酸化ナノ粒子を用いることで、エッチング耐性に優れたレジスト下層膜を形成することが可能となる。

【0020】

前記 (A) 金属酸化ナノ粒子が、100 nm 以下の平均一次粒子径を有するものであることが好ましい。

【0021】

このような金属酸化ナノ粒子を用いることで、金属ナノ粒子の分散性と流動性に優れた金属酸化膜形成用組成物を調製することが可能である。

【0022】

前記 (B) 流動性促進剤が下記一般式 (3)、(4) 及び (5) から選択される一種以上で示される化合物であることが好ましい。

10

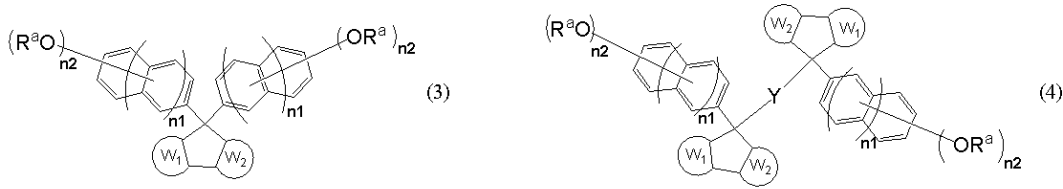
20

30

40

50

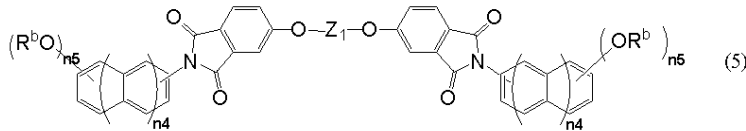
【化 5】



(前記一般式(3)および(4)中、 W_1 、 W_2 、 R^a 、 Y 、 $n1$ 、 $n2$ は前記と同じである。)

10

【化 6】



(前記一般式(5)中、 Z_1 、 R^b 、 $n4$ 、 $n5$ は前記と同じである。)

【0023】

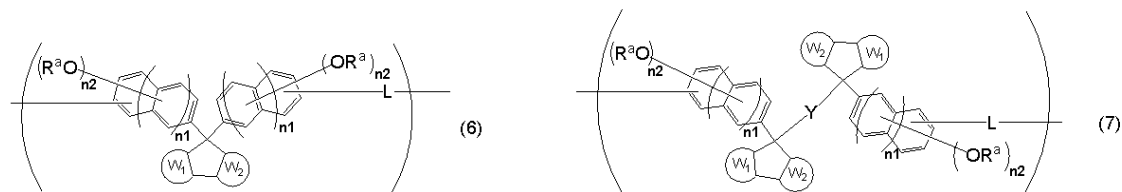
上記流動性促進剤が上記一般式(3)、(4)及び(5)から選択される一種以上で示される化合物であれば、耐熱性に優れるため化合物単体で熱流動性促進剤として用いることが可能であり、高分子量体に比べ熱流動性に優れるため、パターン基板に対する埋め込み/平坦化特性にも優れる。

20

【0024】

前記(B)流動性促進剤が下記一般式(6)、(7)及び(8)から選択される一種以上で示される繰り返し単位を有する重合体であることが好ましい。

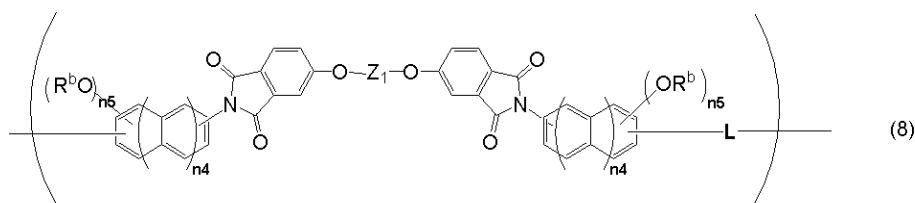
【化 7】



30

(前記一般式(6)および(7)中、 W_1 、 W_2 、 R^a 、 Y 、 $n1$ 、 $n2$ は前記と同じであり、 L は炭素数1~40の2価の有機基である。)

【化 8】



40

(前記一般式(8)中、 Z_1 、 R^b 、 $n4$ 、 $n5$ は前記と同じであり、 L は炭素数1~40の2価の有機基である。)

【0025】

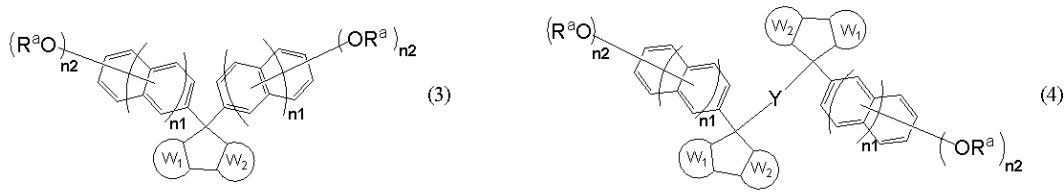
前記流動性促進剤に一般式(6)、(7)及び(8)から選択される一種以上で示される繰り返し単位を有する重合体を用いれば、エッチング耐性の劣化がなく、硬化性を高めることで緻密な金属酸化膜を形成でき、さらに基板材質や形状の依存性を問わず成膜性に優れた金属酸化膜形成用組成物となる。

50

【 0 0 2 6 】

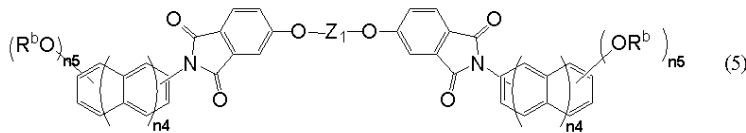
前記金属酸化膜形成用組成物が、前記 (B) 成分として下記一般式 (3) ~ (5) で示される化合物のいずれか 1 種以上と、下記一般式 (6) ~ (8) で示される繰り返し構造単位を有する重合体のいずれか 1 種以上を含有するものであることが好ましい。

【 化 9 】

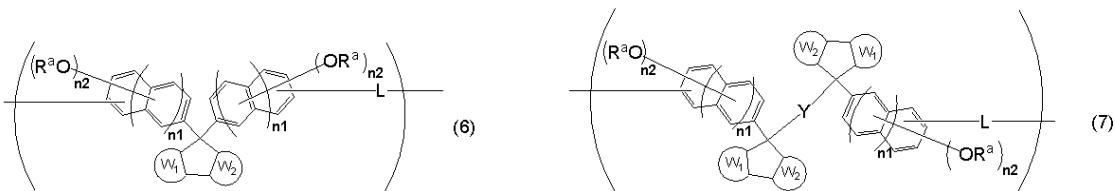


10

【 化 1 0 】

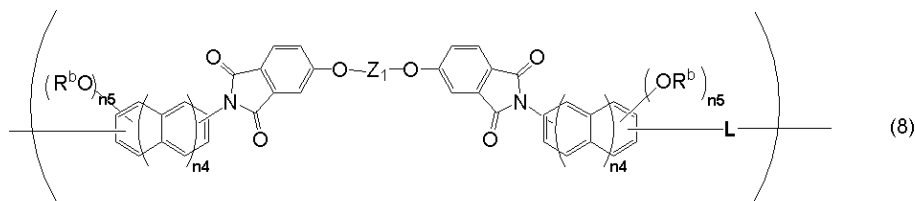


【 化 1 1 】



20

【 化 1 2 】



30

(前記一般式中、 W_1 、 W_2 、 R^a 、 Y 、 n_1 、 n_2 、 Z_1 、 R^b 、 n_4 、 n_5 は前記と同じであり、 L は炭素数 1 ~ 40 の 2 価の有機基である。)

【 0 0 2 7 】

流動性促進剤がこのような混合物であれば、埋め込み / 平坦化特性、成膜性、昇華物起因のアウトガスなど金属酸化膜を形成するために用いた場合に要求される諸物性を適切な範囲で調整することが可能となる。

40

【 0 0 2 8 】

前記一般式 (I) および (I I) 中の R^a 、および前記一般式 (I I I) 中の R^b が、水素原子、又は下記一般式 (9) で示される構造のいずれかであることが好ましい。

【 化 1 3 】



(* は酸素原子との結合部を表す。)

50

【 0 0 2 9 】

流動性促進剤が上記一般式(9)の架橋基と水酸基の両方を併せ持つことで、優れた熱流動性と基板密着性を併せ持つ金属酸化膜を形成することが可能となる。

【 0 0 3 0 】

前記 R^a および R^b のうち、水素原子の割合を a 、前記一般式(9)で示される構造の割合を b とした場合、前記(B)成分全体で $a + b = 1$ 、 $0.2 \leq b \leq 0.8$ の関係を満たすものであることが好ましい。

【 0 0 3 1 】

上記一般式(9)の架橋基と水酸基の含有量が上記範囲であれば、埋め込み/平坦化特性、ドライエッチング耐性、基板密着性など金属酸化膜を形成するために用いた場合に要求される諸物性を適切な範囲で調整することが可能となる。

10

【 0 0 3 2 】

前記一般式(3)、(4)及び(5)から選択される一種以上で示される化合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によるポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比率 M_w / M_n (即ち、分散度)が、それぞれの化合物が $1.00 \leq M_w / M_n \leq 1.25$ の範囲内であることが好ましい。

【 0 0 3 3 】

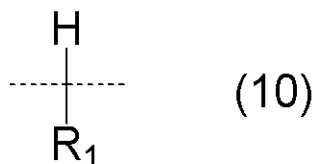
このような範囲の分散度を有する化合物を含む金属酸化膜形成用組成物であれば、流動性促進剤の熱流動性が更に良好なものとなるため、金属酸化膜形成用組成物に配合した際に、基板上に形成されている微細構造を良好に埋め込むことが可能になるだけでなく、基板全体が平坦となるレジスト下層膜を形成することができる。

20

【 0 0 3 4 】

前記 L が下記一般式(10)で示される2価の有機基であることが好ましい。

【 化 1 4 】



30

(上記一般式(10)中、 R_1 は水素原子又は炭素数が6~20個の芳香環を含む有機基であり、破線は結合手を表す。)

【 0 0 3 5 】

このような連結基 L で繰り返し単位を構成することで硬化性、エッチング耐性といった特性を改善することができる。

【 0 0 3 6 】

前記一般式(6)、(7)及び(8)から選択される一種以上で示される重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によるポリスチレン換算の重量平均分子量が、 $1000 \sim 5000$ であることが好ましい。

40

【 0 0 3 7 】

このような範囲の重量平均分子量を有する重合体を含む金属酸化膜形成用組成物であれば、有機溶剤への溶解性を損なわず、バーク時のアウトガスを抑制できるものとなる。

【 0 0 3 8 】

前記(C)有機溶剤は、沸点が 180°C 未満の有機溶剤の1種以上と、沸点が 180°C 以上の有機溶剤の1種以上との混合物であることが好ましい。

【 0 0 3 9 】

上記有機溶剤が上記混合物であれば、上記化合物及び/又は重合体に高沸点溶剤の添加による熱流動性が付与されることで、金属酸化膜形成用組成物は高度な埋め込み/平坦化特性を併せ持つものとなる。

50

【0040】

前記金属酸化膜形成用組成物が、更に架橋剤、界面活性剤、酸発生剤、可塑剤及びブレンド用ポリマーのうち1種以上を含有するものであることが好ましい。

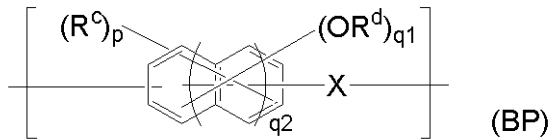
【0041】

上記添加剤を含む金属酸化膜形成用組成物であれば、塗布性、ドライエッチング耐性、埋め込み/平坦化特性のより優れたものとなる。

【0042】

前記ブレンド用ポリマーが下記一般式(BP)を含む重合体であることが好ましい。

【化15】



10

(上記一般式(BP)中、 R^c は炭素数1~10の飽和又は不飽和の1価の有機基、 R^d は水素原子、又は炭素数1~10の飽和炭化水素基もしくは炭素数2~10の不飽和炭化水素基、 X は炭素数1~30の2価の有機基であり、 p は0~5の整数、 q_1 は1~6の整数、 $p+q_1$ は1以上6以下の整数であり、 q_2 は0又は1である。)

【0043】

上記ブレンド用ポリマーを添加することで、埋め込み/平坦化特性のより優れたものとなる。

20

【0044】

また、本発明は、被加工基板にパターンを形成する方法であって、

(I-1)被加工基板上に、上記の金属酸化膜形成用組成物を塗布後、熱処理することにより金属酸化膜を形成する工程、

(I-2)前記金属酸化膜上に、フォトリソ材料を用いてレジスト上層膜を形成する工程、

(I-3)前記レジスト上層膜をパターン露光した後、現像液で現像して、前記レジスト上層膜にパターンを形成する工程、

(I-4)前記パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして、ドライエッチングで前記金属酸化膜にパターンを転写する工程、及び

(I-5)前記パターンが形成された金属酸化膜をマスクにして前記被加工基板を加工して前記被加工基板にパターンを形成する工程

を有するパターン形成方法を提供する。

30

【0045】

上記2層レジストプロセスによるパターン形成方法により、被加工体(被加工基板)に微細なパターンを形成することができる。

【0046】

また、本発明は、被加工基板にパターンを形成する方法であって、

(II-1)被加工基板上に、上記の金属酸化膜形成用組成物を塗布後、熱処理することにより金属酸化膜を形成する工程、

(II-2)前記金属酸化膜上に、ケイ素含有レジスト中間膜材料を用いてケイ素含有レジスト中間膜を形成する工程、

(II-3)前記レジスト中間膜上に、フォトリソ材料を用いてレジスト上層膜を形成する工程、

(II-4)前記レジスト上層膜をパターン露光した後、現像液で現像して、前記レジスト上層膜にパターンを形成する工程、

(II-5)前記パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして、ドライエッチングで前記レジスト中間膜にパターンを転写する工程、

40

50

(I I - 6) 前記パターンが転写されたレジスト中間膜をマスクにして、ドライエッチングで前記金属酸化膜にパターンを転写する工程、及び

(I I - 7) 前記パターンが形成された金属酸化膜をマスクにして前記被加工基板を加工して前記被加工基板にパターンを形成する工程

を有するパターン形成方法を提供する。

【 0 0 4 7 】

上記 3 層レジストプロセスによるパターン形成方法により、被加工体に微細なパターンを高精度で形成することができる。

【 0 0 4 8 】

また、本発明は、被加工基板にパターンを形成する方法であって、

(I I I - 1) 被加工基板上に、上記の金属酸化膜形成用組成物を塗布後、熱処理することにより金属酸化膜を形成する工程、

(I I I - 2) 前記金属酸化膜上に、ケイ素酸化膜、ケイ素窒化膜、及びケイ素酸化窒化膜から選ばれる無機ハードマスク中間膜を形成する工程、

(I I I - 3) 前記無機ハードマスク中間膜上に、有機薄膜を形成する工程、

(I I I - 4) 前記有機薄膜上に、フォトリソ材料を用いてレジスト上層膜を形成する工程、

(I I I - 5) 前記レジスト上層膜をパターン露光した後、現像液で現像して、前記レジスト上層膜にパターンを形成する工程、

(I I I - 6) 前記パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして、ドライエッチングで前記有機薄膜及び前記無機ハードマスク中間膜にパターンを転写する工程、

(I I I - 7) 前記パターンが転写された無機ハードマスク中間膜をマスクにして、ドライエッチングで前記金属酸化膜にパターンを転写する工程、及び

(I I I - 8) 前記パターンが形成された金属酸化膜をマスクにして前記被加工基板を加工して前記被加工基板にパターンを形成する工程

を有するパターン形成方法を提供する。

【 0 0 4 9 】

上記 4 層レジストプロセスによるパターン形成方法により、被加工体に微細なパターンを高精度で形成することができる。

【 0 0 5 0 】

また、本発明は、被加工基板にパターンを形成する方法であって、

(I V - 1) 被加工基板上に、レジスト下層膜を形成する工程、

(I V - 2) 前記レジスト下層膜上に、レジスト中間膜、又はケイ素酸化膜、ケイ素窒化膜、及びケイ素酸化窒化膜から選ばれる無機ハードマスク中間膜と有機薄膜の組み合わせを形成する工程、

(I V - 3) 前記レジスト中間膜、又は無機ハードマスク中間膜と有機薄膜の組み合わせ上に、フォトリソ材料を用いてレジスト上層膜を形成する工程、

(I V - 4) 前記レジスト上層膜をパターン露光した後、現像液で現像して、前記レジスト上層膜にパターンを形成する工程、

(I V - 5) 前記パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして、ドライエッチングで前記レジスト中間膜、又は前記有機薄膜及び前記無機ハードマスク中間膜にパターンを転写する工程、

(I V - 6) 前記パターンが転写されたレジスト中間膜、又は無機ハードマスク中間膜をマスクにして、ドライエッチングで前記レジスト下層膜にパターンを転写する工程、

(I V - 7) 前記パターンが形成された前記レジスト下層膜上に、上記の金属酸化膜形成用組成物を塗布後、熱処理することにより金属酸化膜を被覆し、前記レジスト下層膜パターン間を前記金属酸化膜で充填する工程、

(I V - 8) 前記パターンが形成された前記レジスト下層膜上を覆う前記金属酸化膜を化学的ストリッパ又はドライエッチングでエッチバックし、パターンが形成された前記レジスト下層膜の上面を露出させる工程、

10

20

30

40

50

(I V - 9) 前記レジスト下層膜上面に残っているレジスト中間膜、又はハードマスク中間膜をドライエッチングで除去する工程、

(I V - 10) 表面が露出した前記パターンが形成された前記レジスト下層膜をドライエッチングで除去し、元のパターンの反転パターンを金属酸化膜上に形成する工程、

(I V - 11) 前記反転パターンが形成された金属酸化膜をマスクにして前記被加工基板を加工して前記被加工基板にトーン反転式パターンを形成する工程を有するパターン形成方法を提供する。

【 0051 】

上記反転プロセスによるパターン形成方法により、被加工体に微細なパターンをより一層高精度で形成することができる。

【 0052 】

前記被加工基板として、高さ 30 nm 以上の構造体又は段差を有する基板を用いることが好ましい。

【 0053 】

本発明では、上記被加工体として、例えば、上記のものを用いることができる。

【 0054 】

また、本発明は、半導体装置の製造工程で使用される平坦膜として機能する金属酸化膜の形成方法であって、被加工基板上に上記の金属酸化膜形成用組成物を塗布した基板を 100 以上 600 以下の温度で 10 ~ 600 秒間の範囲で熱処理することにより硬化膜を形成する金属酸化膜形成方法を提供する。

【 0055 】

また、本発明は、半導体装置の製造工程で使用される平坦膜として機能する金属酸化膜の形成方法であって、被加工基板上に上記の金属酸化膜形成用組成物を塗布した基板を酸素濃度 1 体積 % 以上 21 体積 % 以下の雰囲気中で熱処理することにより硬化膜を形成する金属酸化膜形成方法を提供する。

【 0056 】

このような方法により、レジスト下層膜形成時の上記金属酸化膜形成用組成物の架橋反応を促進させ、上層膜とのミキシングをより高度に抑制することができる。また、熱処理温度、時間及び酸素濃度を上記範囲の中で適宜調整することにより、用途に適したレジスト下層膜の埋め込み / 平坦化特性、硬化特性を得ることができる。

【 0057 】

また、本発明は、半導体装置の製造工程で使用される平坦膜として機能する金属酸化膜の形成方法であって、被加工基板上に上記の金属酸化膜形成用組成物を塗布した基板を酸素濃度 1 体積 % 未満の雰囲気中で熱処理することにより硬化膜を形成する金属酸化膜形成方法を提供する。

【 0058 】

このような方法により、被加工基板が酸素雰囲気下での加熱に不安定な素材を含む場合であっても、被加工基板の劣化を起こすことなく、レジスト下層膜形成時の上記金属酸化膜形成用組成物の架橋反応を促進させ、上層膜とのミキシングをより高度に抑制することができる有用である。

【 発明の効果 】

【 0059 】

以上説明したように、本発明の金属酸化膜形成用組成物、パターン形成方法、及びレジスト下層膜形成方法は、段差、凹凸のある被加工基板の埋め込み / 平坦化を含む、多層レジストプロセスに特に好適に用いられ、半導体装置製造用の微細パターンングにおいて極めて有用である。具体的には、ドライエッチング耐性と流動性を高度に両立した流動性促進剤を含むため、金属酸化ナノ粒子由来の優れたドライエッチング耐性を最大限発揮することが可能であり、さらに金属酸化ナノ粒子単独では実現困難な高度な平坦化特性 / 埋め込み特性を併せ持つレジスト下層膜材料を提供することが可能である。特に、半導体装置製造工程における多層レジスト法を用いた微細パターンングプロセスにおいて、微細

10

20

30

40

50

化の進むDRAMメモリに代表される高アスペクト比の微細パターン構造の密集部など、埋め込み/平坦化が困難な部分を有する被加工基板上であっても、ボイドや剥がれ等の不良を生じることなく埋め込むことが可能であり、また、従来の塗布型有機レジスト下層膜材料に対して、極めて優れたドライエッチング耐性を有するため、被加工体に微細なパターンをより一層高精度で形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1】図1は、本発明のパターン形成方法の一例(3層レジストプロセス)の説明図である。

【図2】図2は、本発明のトーン反転式パターン形成方法の一例(3層レジストプロセスのSOCパターンの反転)の説明図である。

10

【図3】図3は、埋め込み特性評価方法の説明図である。

【図4】図4は、平坦化特性評価方法の説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0061】

上記のように、半導体装置製造工程における多層レジスト法を用いた微細パターンニングプロセスにおいて、微細化の進むDRAMメモリに代表される高アスペクト比の微細パターン構造の密集部など、埋め込み/平坦化が困難な部分を有する被加工基板上であっても、ボイドや剥がれ等の不良を生じることなく埋め込み/平坦化が可能であり、従来の塗布型有機レジスト下層膜材料に対して優れたドライエッチング耐性を有し、より高精度でレジストパターンを被加工基板に転写できるレジスト下層膜材料が求められていた。

20

【0062】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、レジスト下層膜を用いた多層レジスト法において、下層膜形成による高度な埋め込み/平坦化の実現、及び優れたドライエッチング耐性の両立を可能とするため、種々のレジスト下層膜材料、及びパターン形成方法の探索を行ってきた。その結果、ドライエッチング耐性に優れた金属酸化物ナノ粒子と、特定構造を有する化合物/重合体を含む流動性促進剤と、有機溶剤とを含む金属酸化膜形成用組成物を用いたパターン形成方法が非常に有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

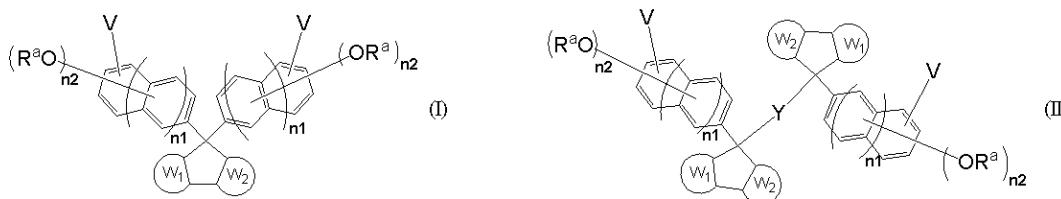
【0063】

すなわち、本発明は、
金属酸化膜形成用組成物であって、

(A)金属酸化物ナノ粒子と、(B)下記一般式(I)、一般式(II)及び一般式(III)から選択される一種以上で示される化合物及び/又は分子量5000以下の重合体である流動性促進剤、及び(C)有機溶剤を含有するものであり、

前記(A)金属酸化物ナノ粒子と、前記(B)流動性促進剤の重量割合が、10/90~90/10である金属酸化膜形成用組成物である。

【化16】



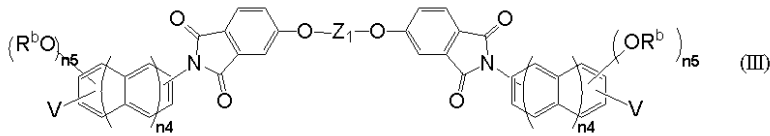
40

(前記一般式(I)および前記一般式(II)中、W₁とW₂はそれぞれ独立に、ベンゼン環又はナフタレン環であり、前記ベンゼン環およびナフタレン環中の水素原子は炭素数1~6の炭化水素基で置換されていてもよい。R^aは水素原子、又は炭素数1~10の飽和炭化水素基もしくは炭素数2~10の不飽和炭化水素基であり、Yは下記一般式(1)で示される基である。n₁は0又は1であり、n₂は1又は2であり、Vはそれぞれ独立

50

に水素原子又は連結部を表す。)

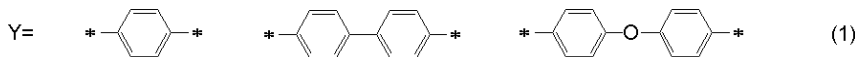
【化 1 7】



(前記一般式 (I I I) 中、 Z_1 は下記一般式 (2) で示される基であり、 R^b は水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の飽和炭化水素基もしくは炭素数 2 ~ 10 の不飽和炭化水素基である。 n_4 は 0 又は 1 であり、 n_5 は 1 又は 2 であり、 V はそれぞれ独立に水素原子又は連結部を表す。)

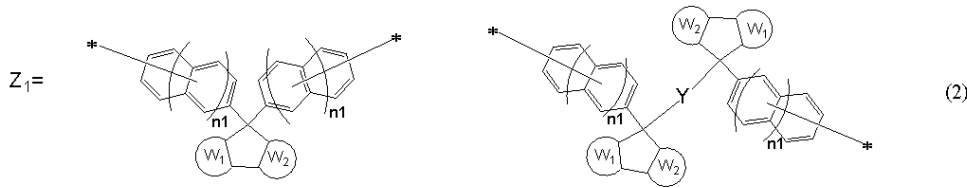
10

【化 1 8】



(* は結合手を表す。)

【化 1 9】



20

(前記一般式 (2) 中、 W_1 、 W_2 、 Y 、 n_1 は前記と同じである。)

【 0 0 6 4】

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。

【 0 0 6 5】

< 金属酸化膜形成用組成物 >

30

本発明の金属酸化膜形成用組成物は、後述する (A) 金属酸化物ナノ粒子と特定の一般式で示される (B) 流動性促進剤及び (C) 有機溶剤を含有するものであり、上記 (A) 金属酸化物ナノ粒子と、上記 (B) 流動性促進剤の重量割合が、10 / 90 ~ 90 / 10 であって、必要に応じて界面活性剤や架橋剤などの添加剤を含んでもよい。以下、本発明の組成物に含まれる成分について説明する。

【 0 0 6 6】

< (A) 金属酸化物ナノ粒子 >

本発明の金属酸化膜形成用組成物中に含まれる前記 (A) 金属酸化物ナノ粒子は、ジルコニウム、ハフニウム、アルミニウム、タングステン、チタン、銅、スズ、セリウム、インジウム、亜鉛、イットリウム、ランタン、クロム、コバルト、白金、鉄、アンチモン及びゲルマニウムからなる群から選択される金属の酸化物ナノ粒子の一種以上であることが好ましい。この中でも、酸化ジルコニウムナノ粒子、酸化ハフニウムナノ粒子、酸化タングステンナノ粒子、酸化チタンナノ粒子、酸化スズナノ粒子が、分散性及びドライエッチング耐性の観点から好ましい。

40

【 0 0 6 7】

上記金属酸化物を選択することで、分散性とドライエッチング耐性に優れた金属酸化膜を形成することが可能である。

【 0 0 6 8】

前記 (A) 金属酸化物ナノ粒子は、100 nm 以下の平均一次粒子径を有するものが好ましく、50 nm 以下の平均一次粒子径がより好ましく、30 nm 以下の平均一次粒子径

50

がさらに好ましく、15 nm以下が特に好ましい。有機溶剤中に分散させる前の前記金属酸化物ナノ粒子の平均一次粒径は、電子顕微鏡写真から一次粒子の大きさを直接計測する方法で求めることができる。具体的には、個々の一次粒子の短軸径と長軸径を計測し、その平均をその粒子の粒径とする。次に100個以上の粒子についてそれぞれ粒子の体積(質量)を、求めた粒径の直方体と近似して求め、体積平均粒径として求めそれを平均粒径とする。なお、電子顕微鏡は透過型(TEM)、走査型(SEM)又は走査透過型(STEM)のいずれを用いても同じ結果を得ることができる。

【0069】

このような粒子径範囲であれば、金属酸化膜形成用組成物中において、良好な分散性を発揮することが可能であり、微細パターン構造の密集部の埋め込み性/平坦化特性に優れた金属酸化膜を形成することが可能である。

10

【0070】

本発明の金属酸化膜形成用組成物に含まれる(A)金属酸化物ナノ粒子としては、市販の金属酸化物ナノ粒子を用いることができる。

チタニアナノ粒子としては、例えば石原産業(株)製TTOシリーズ(TTO-51(A)、TTO-51(C)など)、TTO-S、Vシリーズ(TTO-S-1、TTO-S-2、TTO-V-3など)、テイカ(株)製MTシリーズ(MT-01、MT-05、MT-100SA、MT-500SA、NS405など)、堺化学工業(株)製STR-100A-LPなどが挙げられる。

ジルコニアナノ粒子としては、例えば、PCS(日本電工(株)製)、JS-01、JS-03、JS-04(日本電工(株)製)、UEP、UEP-50、UEP-100(第一稀元素化学工業(株)製)、PCPB-2-50-PGA及びPCPA-2-502-PGA(Pixel Intelligent Technologies社製)、ZrO₂ nanoparticles 915505(Sigma-Aldrich社製)などを挙げる

20

【0071】

本発明の金属酸化膜形成用組成物に含まれる前記(A)金属酸化物ナノ粒子は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい、これらは要求性能に合わせて任意の組み合わせを選択することが可能である。(A)成分は組成物中流動性促進剤100質量部に対して11~900質量部とすることができる。

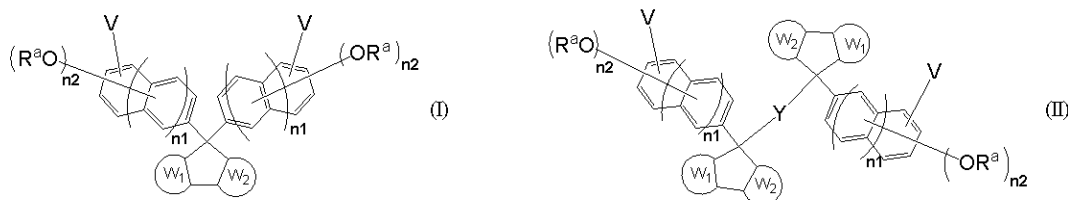
30

【0072】

<(B)流動性促進剤>

本発明の金属酸化膜形成用組成物は、下記一般式(I)、一般式(II)及び一般式(III)から選択される一種以上で示される化合物及び/又は分子量5000以下の重合体である流動性促進剤を含有することを特徴とする。

【化20】

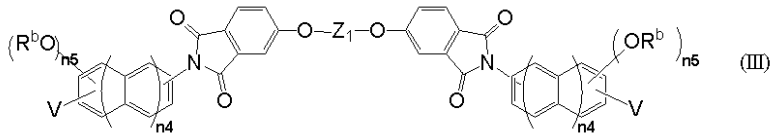


40

(上記一般式(I)および上記一般式(II)中、W₁とW₂はそれぞれ独立に、ベンゼン環又はナフタレン環であり、上記ベンゼン環およびナフタレン環中の水素原子は炭素数1~6の炭化水素基で置換されていてもよい。R^aは水素原子、又は炭素数1~10の飽和炭化水素基もしくは炭素数2~10の不飽和炭化水素基であり、Yは下記一般式(1)で示される基である。n₁は0又は1であり、n₂は1又は2であり、Vはそれぞれ独立に水素原子又は連結部を表す。)

50

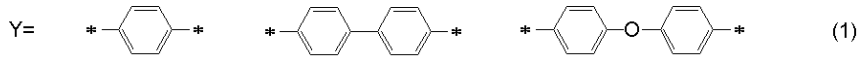
【化 2 1】



(上記一般式 (I I I) 中、 Z_1 は下記一般式 (2) で示される基であり、 R^b は水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の飽和炭化水素基もしくは炭素数 2 ~ 10 の不飽和炭化水素基である。 n_4 は 0 又は 1 であり、 n_5 は 1 又は 2 であり、 V はそれぞれ独立に水素原子又は連結部を表す。)

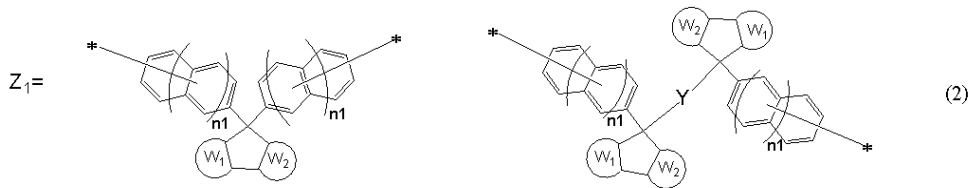
10

【化 2 2】



(* は結合手を表す。)

【化 2 3】



20

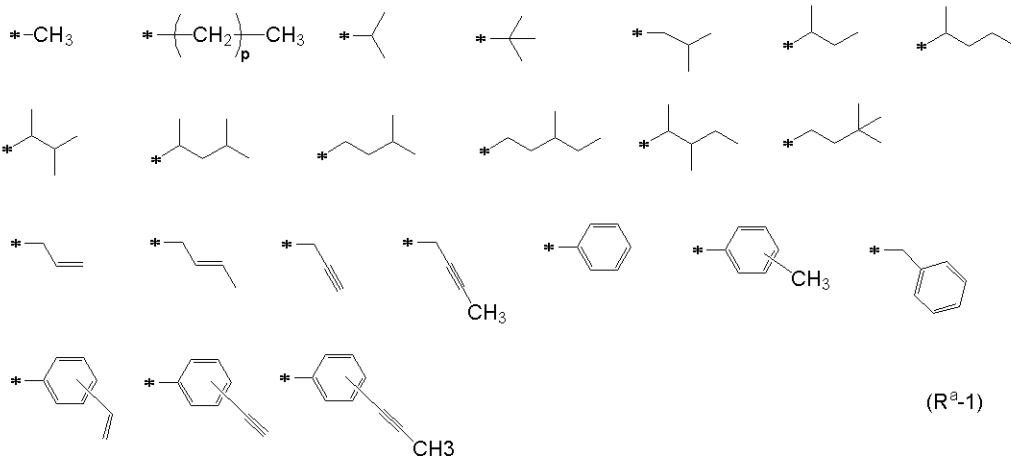
(上記一般式 (2) 中、 W_1 、 W_2 、 Y 、 n_1 は前記と同じである。)

【 0 0 7 3】

上記一般式 (I) および (I I) 中、 W_1 と W_2 はそれぞれ独立に、ベンゼン環又はナフタレン環であり、ベンゼン環およびナフタレン環中の水素原子は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基で置換されていてもよい。流動性の観点から W_1 と W_2 はベンゼン環であることが好ましく、ドライエッチング耐性、昇華物起因のアウトガス低減の観点から n_1 は 1 が好ましく、 n_2 は 1 が好ましい。 R^a は水素原子、又は炭素数 1 ~ 10 の飽和炭化水素基もしくは炭素数 2 ~ 10 の不飽和炭化水素基であり、ヘテロ原子を含有しない。熱硬化性と流動性の観点から水素原子又は下記式 ($R^a - 1$) で示される構造が好ましい。このなかでも水素原子又はアリル基又はプロパルギル基がより好ましい。

30

【化 2 4】



40

(式 ($R^a - 1$) 中、 p は 1 ~ 10 であり、この式でのみ適用される。)

50

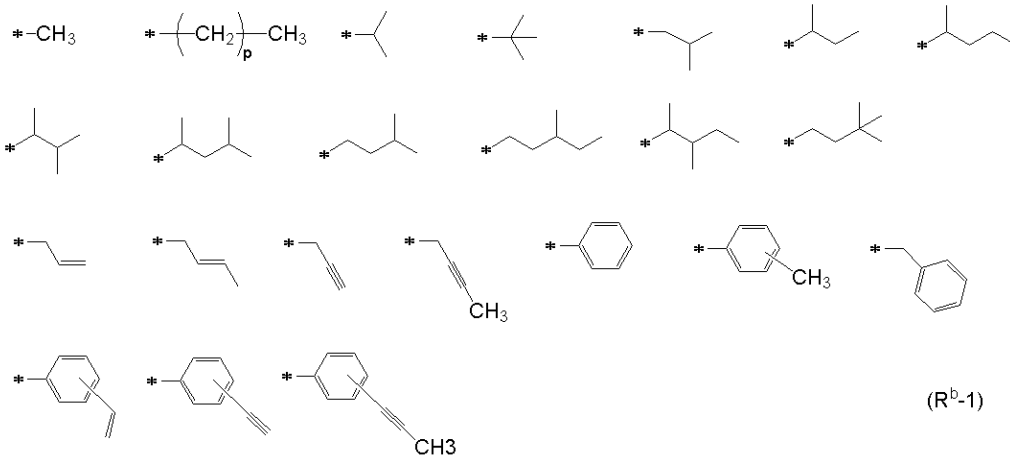
【0074】

上記一般式(III)中、 Z_1 は上記一般式(2)で示される基であり、 R^b は水素原子又は炭素数1~10の飽和炭化水素基もしくは炭素数2~10の不飽和炭化水素基であり、ヘテロ原子を含有しない。 n_4 は1が好ましく、 n_5 は1が好ましい。

【0075】

上記一般式(III)中、 R^b は、熱硬化性と流動性の観点から水素原子又は下記式(R^b-1)で示される構造が好ましい。このなかでも水素原子又はアリル基又はプロパルギル基がより好ましい。

【化25】



10

20

(式(R^b-1)中、 p は1~10であり、この式でのみ適用される。)

【0076】

上記一般式(I)、(II)および(III)中のVはそれぞれ独立に水素原子または連結部を表す。すべてのVが水素原子である(連結部を有さない)場合、上記一般式で示される流動性促進剤は単分子化合物であり、後述する一般式(3)、(4)、(5)で示される化合物に対応する。Vが連結部である場合、前記流動性促進剤は重合体である。連結部は上記一般式で示される構造どうしを連結する部分であり、例えば単結合や、後述する連結基Lとして挙げられるものであることができる。つまり、前記重合体は後述する一般式(6)、(7)、(8)で示される繰り返し単位を有する重合体を包含する。

30

【0077】

このような構造を持つ流動性促進剤であれば、芳香環を多く含む剛直な構造を有するため、より耐熱特性、エッチング耐性が良好な金属酸化膜形成用組成物を形成することができる。さらに分子内に導入されたカルド構造の作用により、分子間の相互作用を緩和し有機溶剤への溶解性を付与するため、金属酸化膜形成用組成物中に金属酸化物ナノ粒子が良好に分散することが可能であり、塗布膜形成時の成膜性を向上させる。また、高炭素密度な縮合炭素環を複数導入しているにも関わらず耐熱特性と埋め込み/平坦化特性という相反する性能を両立することを可能とする。

40

【0078】

上記一般式(I)および(II)中の R^a の構成成分が水素原子又は上記一般式(R^a-1)で示される構造のいずれかであり、上記一般式(III)中の R^b の構成成分が、水素原子、又は上記一般式(R^b-1)で示される構造のいずれかであり、上記 R^a および R^b を構成する構造のうち、水素原子の割合を a 、上記一般式(R^a-1)及び(R^b-1)で示される構造の割合を b とした場合、(B)成分全体で $a+b=1$ 、 $0.2 \leq b \leq 0.8$ の関係を満たすものであることが好ましく、 $0.3 \leq b \leq 0.7$ の関係がより好ましく、 $0.4 \leq b \leq 0.6$ の関係がさらに好ましい。

【0079】

水素原子と上記一般式(R^a-1)及び(R^b-1)の割合を上記の様な範囲に制御す

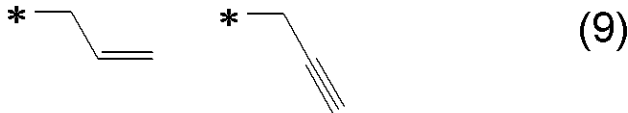
50

ることで、流動性と基板密着性を高度に発揮することが可能であり、埋め込みノ平坦化特性の上昇したレジスト下層膜材料を提供することができる。成膜性や膜の基板への密着性を向上させたい場合は、水素原子の割合 a を増やす、つまり $a > b$ とすればよく、また、硬化性、耐熱性、平坦化特性を向上したいときは $a < b$ とすればよい、これらは要求性能に合わせて任意の割合に調整することが可能である。

【0080】

上記一般式 (R^a - 1) 及び (R^b - 1) は、下記一般式 (9) の構造がより好ましい。

【化26】



10

(* は酸素原子との結合部を表す。)

【0081】

このような架橋基を有することで、流動性をより向上させることが可能であり、また成膜性に優れたアウトガスの少ない硬化膜を形成することが可能となる。

【0082】

本発明において、水素原子と上記一般式 (R^a - 1) 及び (R^b - 1) の割合を上記の様な範囲に制御した前記一般式 (I) ~ (III) で示される流動性促進剤は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を所望の割合で混合することで同等の組成物とすることも可能である。

20

【0083】

上記流動性促進剤は、後述する一般式 (3)、(4)、(5) で示される化合物であることができ (以下、これら化合物を「流動性促進剤用化合物」ともいう。)、後述する一般式 (6)、(7)、(8) で示される繰り返し単位を有する重合体であることもできる (以下、これら重合体を「流動性促進剤用重合体」ともいう。)。また、上記流動性促進剤は、一般式 (3) ~ (5) で示される化合物と、一般式 (6) ~ (8) で示される繰り返し単位を有する重合体から選ばれる各々1種以上を含有するものであることもできる。

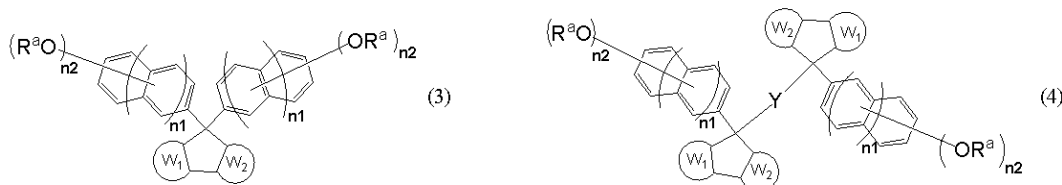
30

【0084】

[流動性促進剤用化合物]

本発明の金属酸化膜形成用組成物中に含まれる流動性促進剤用化合物は、下記一般式 (3)、(4) 及び (5) から選択される一種以上で示される化合物であることができる。

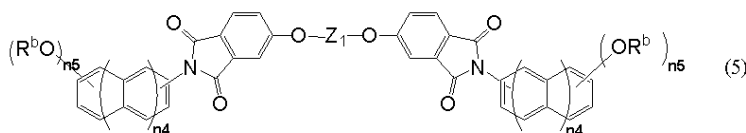
【化27】



40

(上記一般式 (3) および (4) 中、W₁、W₂、R^a、Y、n₁、n₂ は前記と同じである。)

【化28】



50

(上記一般式(5)中、 Z_1 、 R^b 、 n_4 、 n_5 は前記と同じである。)

【0085】

上記一般式(3)および(4)中の、 W_1 、 W_2 、 R^a 、 Y 、 n_1 、 n_2 は、上記一般式(I)及び(II)について説明した通りである。

【0086】

上記一般式(5)中の、 Z_1 、 R^b 、 n_4 、 n_5 は、上記一般式(III)について説明した通りである。

【0087】

上記一般式(3)、(4)、(5)で示される流動性促進剤用化合物の例として、具体的には下記の化合物を例示できるがこれらに限定されない。

10

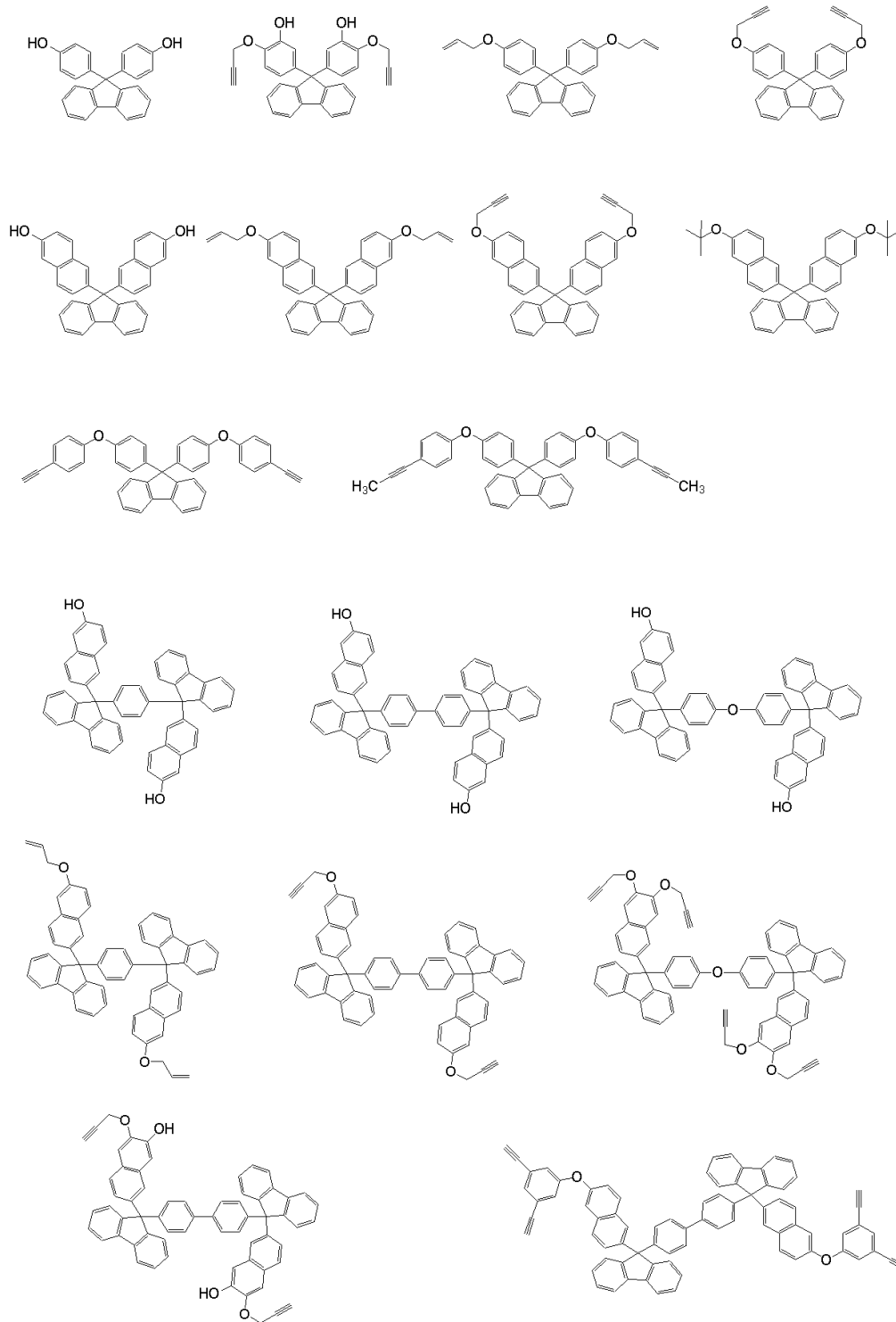
20

30

40

50

【化 2 9】



10

20

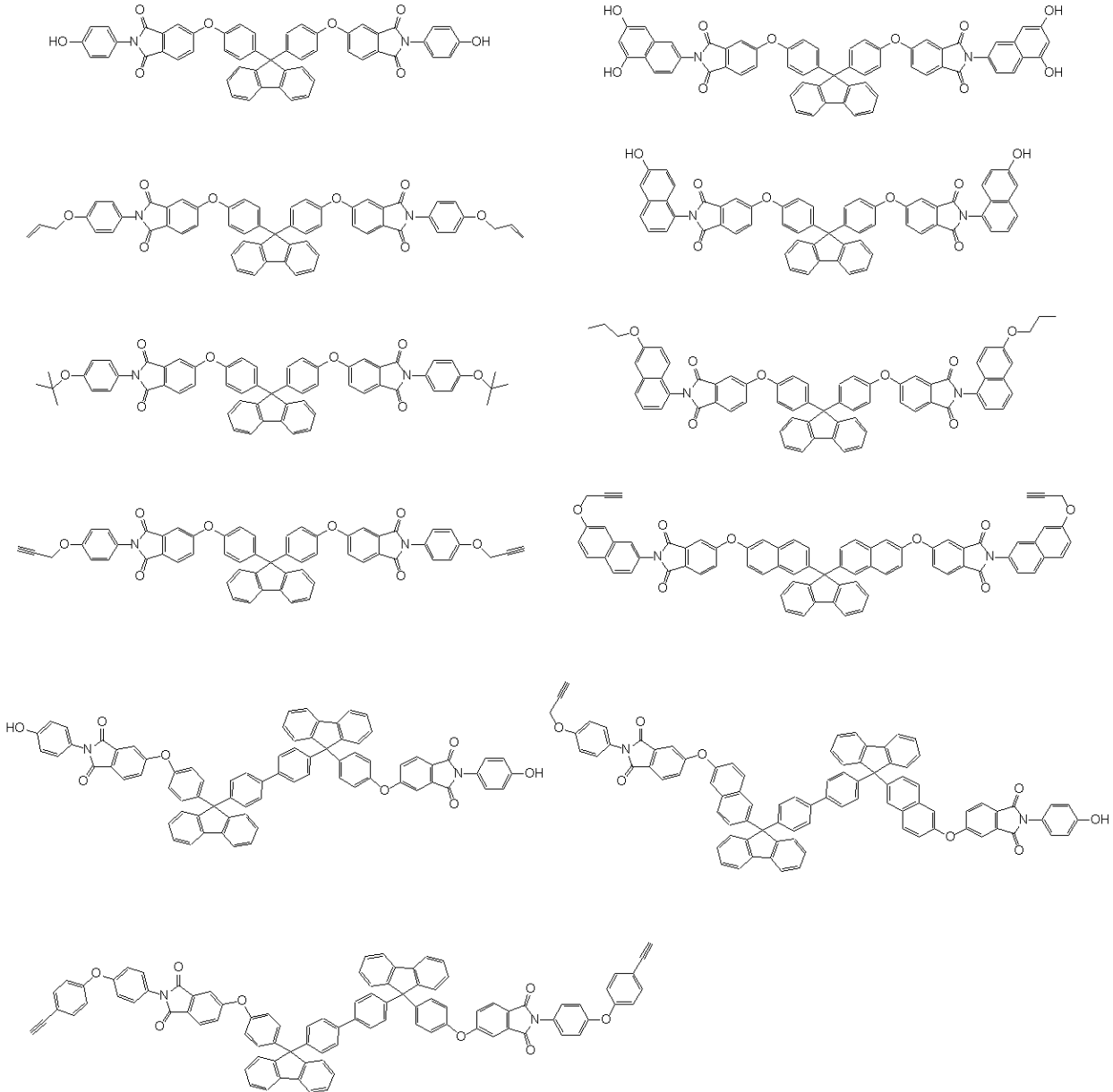
30

40

【 0 0 8 8 】

50

【化 3 0】



10

20

30

【0089】

前記一般式(3)、(4)及び(5)から選択される一種以上で示される化合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によるポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比率 M_w/M_n (即ち、分散度)が、それぞれの化合物が $1.00 < M_w/M_n < 1.25$ の範囲内であることが好ましい。このような分散度であれば、流動性促進剤用化合物の熱流動性が更に良好なものとなるため、組成物に配合した際に、基板上に形成されている微細構造を良好に埋め込むことが可能になるだけでなく、基板全体が平坦となるレジスト下層膜を形成することができる。

40

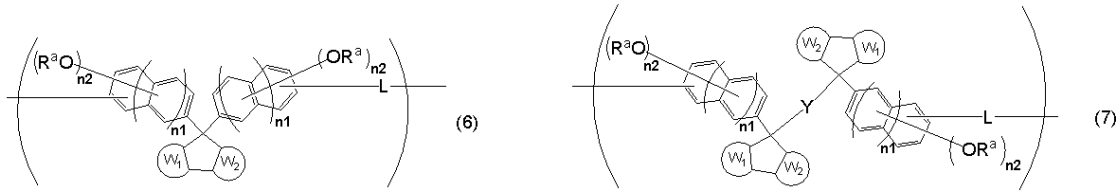
【0090】

[流動性促進剤用重合体]

本発明の金属酸化膜形成用組成物中に含まれる流動性促進剤用重合体は、前記流動性促進剤が下記一般式(6)、(7)及び(8)から選択される一種以上で示される繰り返し単位を有する重合体であることができる。

50

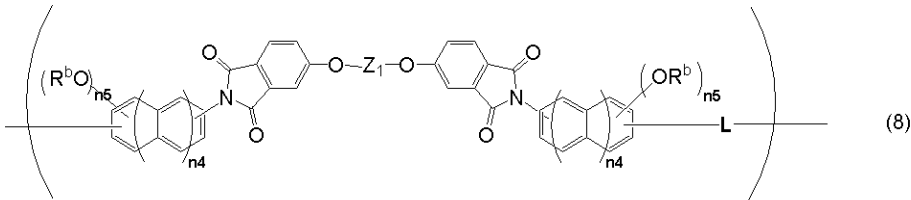
【化 3 1】



(上記一般式(6)および(7)中、 W_1 、 W_2 、 R^a 、 Y 、 n_1 、 n_2 は前記と同じであり、 L は炭素数1~40の2価の有機基である。)

10

【化 3 2】



(上記一般式(8)中、 Z_1 、 R^b 、 n_4 、 n_5 は前記と同じであり、 L は炭素数1~40の2価の有機基である。)

20

【0091】

上記一般式(6)および(7)中の、 W_1 、 W_2 、 R^a 、 Y 、 n_1 、 n_2 は、上記一般式(I)及び(II)について説明した通りである。

【0092】

上記一般式(8)中の、 Z_1 、 R^b 、 n_4 、 n_5 は、上記一般式(III)について説明した通りである。

【0093】

これらは上記一般式(3)、(4)、(5)で表される化合物を用いて得られる重合体であり、上記の流動性促進剤用化合物を用いているため耐熱性、平坦化特性、熱硬化性に優れる。また、単量体ではなく繰り返し単位を有する重合体であるためアウトガス成分が少なく、また、分子量分布を有する重合体であるため結晶性が緩和され成膜性の改善も期待できる。

30

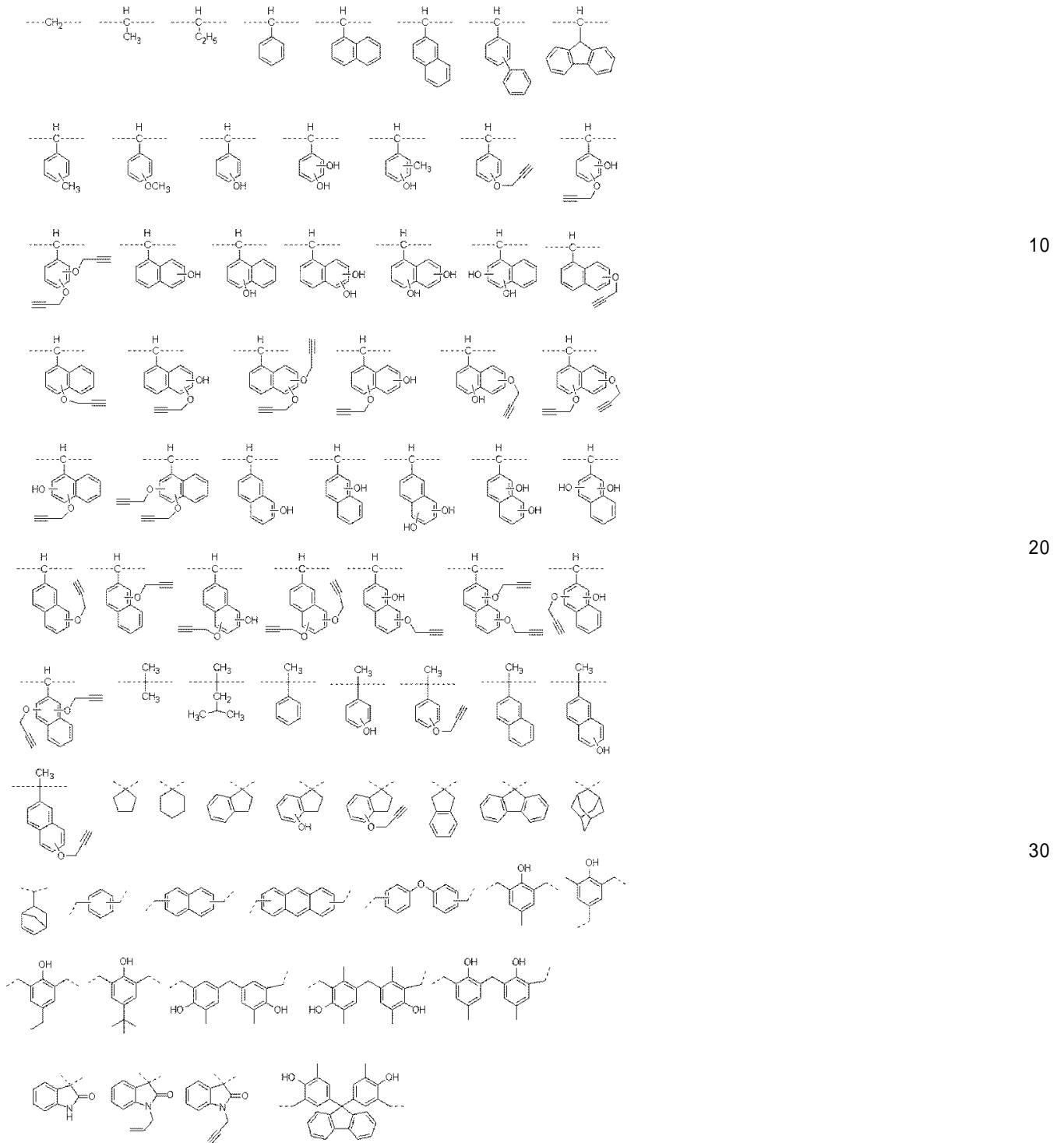
【0094】

上記一般式(6)、(7)、(8)の繰り返し単位を構成する連結基である L は炭素数1~40個の2価の有機基であり具体的には下記などを例示することができる。

40

50

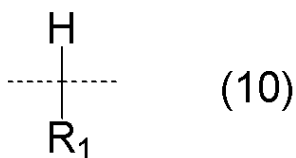
【化 3 3】



【0095】

さらに、上記記載重合体の連結基Lが下記一般式(10)であることが好ましい。

【化 3 4】

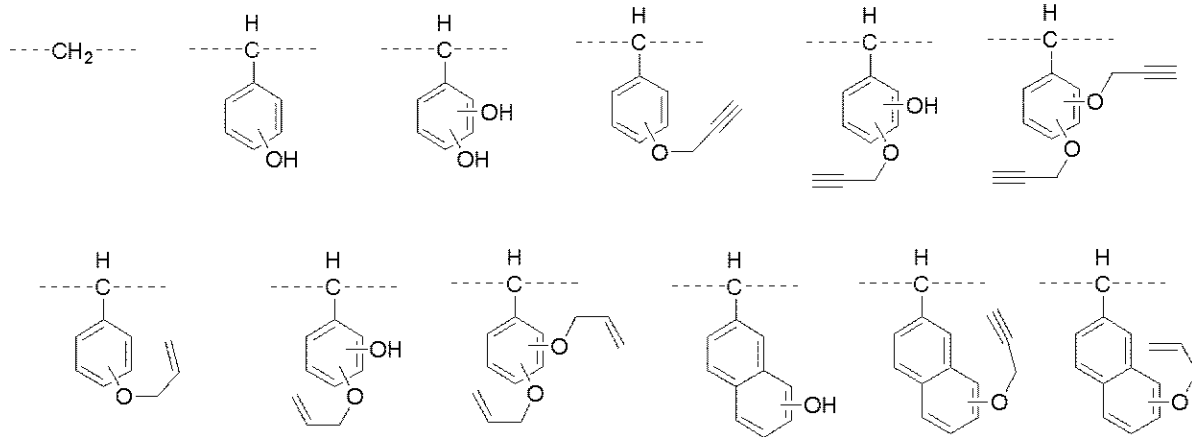


(上記一般式(10)中、 R_1 は水素原子または炭素数が6~20個の芳香環を含む有機基であり、破線は結合手を表す。)

【0096】

上記一般式(10)としては具体的には下記などを例示することができ、下記の中でも原料の入手の容易さからメチレン基、すなわち R_1 が水素原子であることが好ましい。

【化35】



10

【0097】

さらに上記一般式(6)、(7)及び(8)から選択される一種以上で示される繰り返し構造単位を有する重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によるポリスチレン換算の重量平均分子量が、5000以下であり、1000~5000であることが好ましく、さらにMwが1000~4000であることが好ましい。

20

【0098】

このような分子量範囲であれば、有機溶剤への溶解性が確保でき、ベーク時に生じる昇華物を抑制することができる。また、流動性促進剤用重合体の熱流動性が良好なものとなるため、材料に配合した際に、基板上に形成されている微細構造を良好に埋め込むことが可能になるだけでなく、基板全体が平坦となる金属酸化膜を形成することができる。

【0099】

[流動性促進剤用化合物及び/又は重合体]

金属酸化膜形成用組成物として、金属酸化ナノ粒子と、上述の流動性促進剤用化合物及び/又は重合体と、有機溶剤を含有する本発明の金属酸化膜形成用組成物において、上記の流動性促進剤用化合物または重合体を単独又は複数組み合わせることができる。

30

【0100】

さらに本発明では、上述の流動性促進剤用化合物、重合体から選ばれる各々1種以上を含有すること、具体的には、金属酸化膜形成用組成物が、上記(B)成分として上記一般式(3)~(5)で示される化合物のいずれか1種以上と、上記一般式(6)~(8)で示される繰り返し構造単位を有する重合体のいずれか1種以上を含有するものであることが好ましい。

40

【0101】

上記のような混合物であれば、埋め込み/平坦化特性、昇華物起因のアウトガスなどの金属酸化膜形成用組成物を用いた場合に要求される諸物性を適切な範囲で調整することが可能となる。つまり、金属酸化膜形成用組成物に含まれる流動性促進剤は、(i)流動性促進剤用化合物の1つ以上からなるものでも、(ii)流動性促進剤用重合体の1つ以上からなるものでも、(iii)流動性促進剤用化合物及び重合体から選ばれる各々1種以上からなる混合物でもよく、自由に組み合わせることができ、これにより所望の特性を持った金属酸化膜を与えることができる。流動性促進剤が、化合物又は重合体の単独配合であれば、調製が容易であり、化合物及び重合体の混合物の配合であれば、組成物の作業性

50

や金属酸化膜の物性をコントロールする自由度が高まる。

【0102】

流動性促進剤が化合物と重合体を混合する場合は、化合物 x と重合体 y の重量割合が、 $x / y = 20 / 80 \sim 80 / 20$ であることが好ましい。上記の様な範囲に制御することで、流動性と硬化膜の緻密性を高度に発揮することが可能であり、埋め込み / 平坦化特性とドライエッチング耐性の上昇したレジスト下層膜材料を提供することができる。埋め込み / 平坦化特性を向上させたい場合は、化合物 x の割合を増やす、つまり $x > y$ とすればよく、また、硬化性、耐熱性、成膜性を向上したいときは $x < y$ とすればよい、これらは要求性能に合わせて任意の割合に調整することが可能である。

【0103】

本発明の金属酸化膜形成用組成物は、前記 (A) 金属酸化ナノ粒子と、前記 (B) 流動性促進剤の重量割合が、 $10 / 90 \sim 90 / 10$ であり、 $20 / 80 \sim 80 / 20$ がより好ましく、 $30 / 70 \sim 70 / 30$ がさらに好ましい。

【0104】

(A) 金属酸化ナノ粒子と (B) 流動性促進剤の割合を上記の様な範囲に制御することで、ドライエッチング耐性、埋め込み性 / 平坦化特性を高度に発揮することが可能である。 $10 / 90 \sim 90 / 10$ の範囲外であると、耐熱性やドライエッチング耐性が低下する。ドライエッチング耐性を向上させたい場合は、(A) 金属酸化ナノ粒子の割合を増やし、また、埋め込み性 / 平坦化特性を向上したいときは (B) 流動性促進剤の割合を増やせばよい、これらは要求性能に合わせて任意の割合に調整することが可能である。(B) 成分の量は組成物中金属酸化ナノ粒子 100 質量部に対して 11 ~ 900 質量部とすることができる。

【0105】

< (C) 有機溶剤 >

【0106】

本発明の金属酸化膜形成用組成物において使用可能な (C) 有機溶剤としては、上記の (A) 金属酸化ナノ粒子を分散することができ、流動性促進剤用化合物及び / 又は重合体 (流動性促進剤)、及び含まれる場合には後述の架橋剤、界面活性剤、酸発生剤、可塑剤、その他添加剤等が溶解するものであれば特に制限はない。具体的には、特開 2007 - 199653 号公報中の [0091] ~ [0092] 段落に記載されている溶剤などの沸点が 180 未満の溶剤を使用することができる。中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、2 - ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン及びこれらのうち 2 種以上の混合物が好ましく用いられる。有機溶剤の配合量は、(A) 金属酸化ナノ粒子 100 部に対して好ましくは 200 ~ 10,000 部、より好ましくは 300 ~ 5,000 部である。

【0107】

このような金属酸化膜形成用組成物であれば、(A) 金属酸化ナノ粒子を良好に分散することが可能であり、回転塗布で塗布することが可能であるため、ドライエッチング耐性及び高度な埋め込み / 平坦化特性を併せ持つ金属酸化膜を形成することが可能である。

【0108】

さらに、本発明の金属酸化膜形成用組成物には有機溶剤として、上記の沸点が 180 未満の溶剤に沸点が 180 以上の高沸点溶剤を添加する事も可能である (沸点が 180 未満の溶剤と沸点が 180 以上の溶剤の混合物)。高沸点有機溶剤としては、流動性促進剤用化合物及び / 又は重合体を溶解できるものであれば、炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、塩素系溶剤等の制限は特にはないが、具体例として 1 - オクタノール、2 - エチルヘキサノール、1 - ノナノール、1 - デカノール、1 - ウンデカノール、エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、2, 4 - ペンタンジオール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、2, 5 - ヘキサジオール、2, 4 - ヘプタンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ト

10

20

30

40

50

リプロピレングリコール、グリセリン、酢酸 n - ノニル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ - 2 - エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、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ブチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコール - n - ブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリエチレングリコールジアセテート、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、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ブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリアセチン、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチル - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、1, 4 - ブタンジオールジアセテート、1, 3 - ブチレングリコールジアセテート、1, 6 - ヘキサジオールジアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、 γ - ブチロラクトン、マロン酸ジヘキシル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジプロピル、コハク酸ジブチル、コハク酸ジヘキシル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジブチルなどを例示することができ、これらを単独または混合し用いても良い。

10

20

30

40

50

【0109】

上記、高沸点溶剤の沸点は、金属酸化膜形成用組成物を熱処理する温度に合わせて適宜選択すればよく、添加する高沸点溶剤の沸点は180 ~ 300 であることが好ましく、200 ~ 300 であることがより好ましい。このような沸点であれば沸点が低すぎることによってベーク（熱処理）した際の揮発が速すぎる恐れがないため、十分な熱流動性を得ることができる。また、このような沸点であれば沸点が高すぎることなくベーク後も膜中に揮発せずに残存してしまわないため、エッチング耐性等の膜物性に悪影響を及ぼす恐れがない。

【0110】

また、上記、高沸点溶剤を使用する場合、高沸点溶剤の配合量は、沸点180 未満の溶剤100 質量部に対して1 ~ 30 質量部とすることが好ましい。このような配合量であれば、十分な熱流動性を付与することができ、膜中に残存することもなく、エッチング耐性などの膜物性も良好となる。

【0111】

このような金属酸化膜形成用組成物であれば、上記の金属酸化膜形成用組成物に高沸点溶剤の添加による熱流動性が付与されることで、より高度な埋め込み / 平坦化特性を併せ持つ金属酸化膜形成用組成物となる。

【0112】

< その他の成分 >

[架橋剤]

また、本発明の金属酸化膜形成用組成物には、硬化性を高め、レジスト上層膜とのインターミキシングを更に抑制するために、架橋剤を添加することもできる。架橋剤としては、特に限定されることはなく、公知の種々の系統の架橋剤を広く用いることができる。一例として、多核フェノール類のメチロールまたはアルコキシメチル型架橋剤（多核フェノ

ール系架橋剤)、メラミン系架橋剤、グリコールウリル系架橋剤、ベンゾグアナミン系架橋剤、ウレア系架橋剤、 α -ヒドロキシアルキルアミド系架橋剤、イソシアヌレート系架橋剤、アジリジン系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、エポキシ系架橋剤を例示できる。架橋剤を添加する場合の添加量は、前記金属酸化物ナノ粒子100部に対して好ましくは1~100部、より好ましくは5~50部である。

【0113】

メラミン系架橋剤として、具体的には、ヘキサメトキシメチル化メラミン、ヘキサプトキシメチル化メラミン、これらのアルコキシ及び/又はヒドロキシ置換体、及びこれらの部分自己縮合体を例示できる。

【0114】

グリコールウリル系架橋剤として、具体的には、テトラメトキシメチル化グリコールウリル、テトラプトキシメチル化グリコールウリル、これらのアルコキシ及び/又はヒドロキシ置換体、及びこれらの部分自己縮合体を例示できる。

【0115】

ベンゾグアナミン系架橋剤として、具体的には、テトラメトキシメチル化ベンゾグアナミン、テトラプトキシメチル化ベンゾグアナミン、これらのアルコキシ及び/又はヒドロキシ置換体、及びこれらの部分自己縮合体を例示できる。

【0116】

ウレア系架橋剤として、具体的には、ジメトキシメチル化ジメトキシエチレンウレア、このアルコキシ及び/又はヒドロキシ置換体、及びこれらの部分自己縮合体を例示できる。

【0117】

α -ヒドロキシアルキルアミド系架橋剤として具体的には、N,N,N',N'-テトラ(2-ヒドロキシエチル)アジピン酸アミドを例示できる。イソシアヌレート系架橋剤として具体的には、トリグリシジルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートを例示できる。

【0118】

アジリジン系架橋剤として具体的には、4,4'-ビス(エチレンイミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、2,2'-ビスヒドロキシメチルブタノール-トリス[3-(1-アジリジニル)プロピオナート]を例示できる。

【0119】

オキサゾリン系架橋剤として具体的には、2,2'-イソプロピリデンビス(4-ベンジル-2-オキサゾリン)、2,2'-イソプロピリデンビス(4-フェニル-2-オキサゾリン)、2,2'-メチレンビス4,5-ジフェニル-2-オキサゾリン、2,2'-メチレンビス-4-フェニル-2-オキサゾリン、2,2'-メチレンビス-4-tertブチル-2-オキサゾリン、2,2'-ビス(2-オキサゾリン)、1,3-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、1,4-フェニレンビス(2-オキサゾリン)、2-イソプロペニルオキサゾリン共重合体を例示できる。

【0120】

エポキシ系架橋剤として具体的には、ジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、ポリ(メタクリル酸グリシジル)、トリメチロールエ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、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルを例示できる。

【0121】

多核フェノール系架橋剤としては、具体的には下記一般式(11)で示される化合物を例示することができる。

10

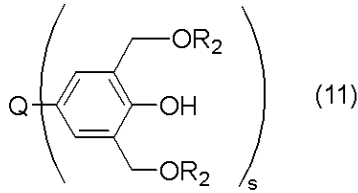
20

30

40

50

【化 3 6】



(式中、Qは単結合、又は、炭素数1～20のq個の炭化水素基である。R₂は水素原子、又は、炭素数1～20のアルキル基である。sは1～5の整数である。)

10

【0122】

Qは単結合、又は、炭素数1～20のs個の炭化水素基である。sは1～5の整数であり、2または3であることがより好ましい。Qとしては具体的には、メタン、エタン、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルペンタン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、エチルイソプロピルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、メチルナフタレン、エチルナフタレン、エイコサンからq個の水素原子を除いた基を例示できる。R₂は水素原子、又は、炭素数1～20のアルキル基である。炭素数1～20のアルキル基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、エチルヘキシル基、デシル基、エイコサニル基を例示でき、水素原子またはメチル基が好ましい。

20

【0123】

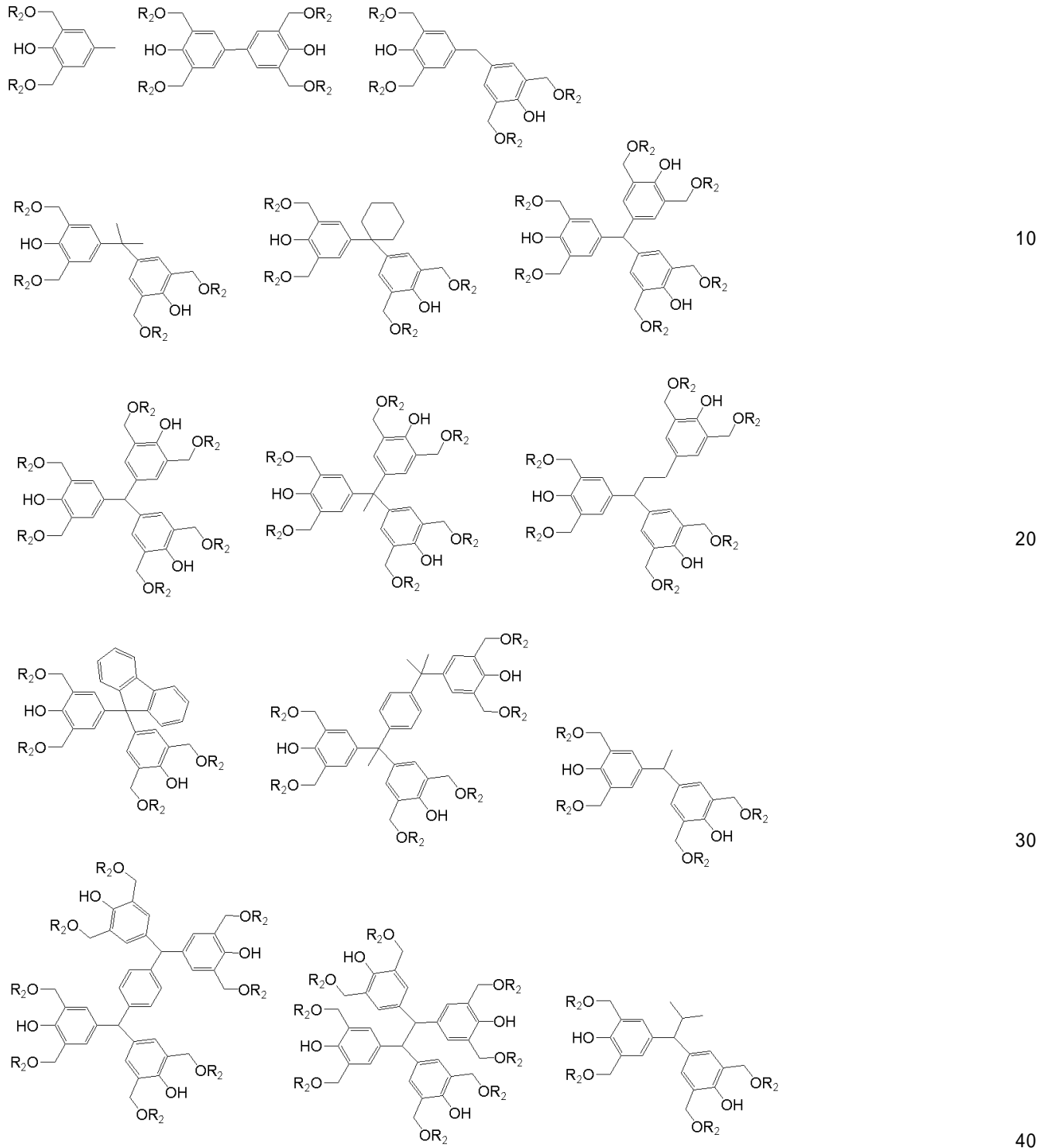
上記一般式(11)で示される化合物の例として、具体的には下記の化合物を例示できる。この中でも有機膜の硬化性および膜厚均一性向上の観点からトリフェノールメタン、トリフェノールエタン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼンのヘキサメトキシメチル化体が好ましい。R₂は前記と同じである。

30

40

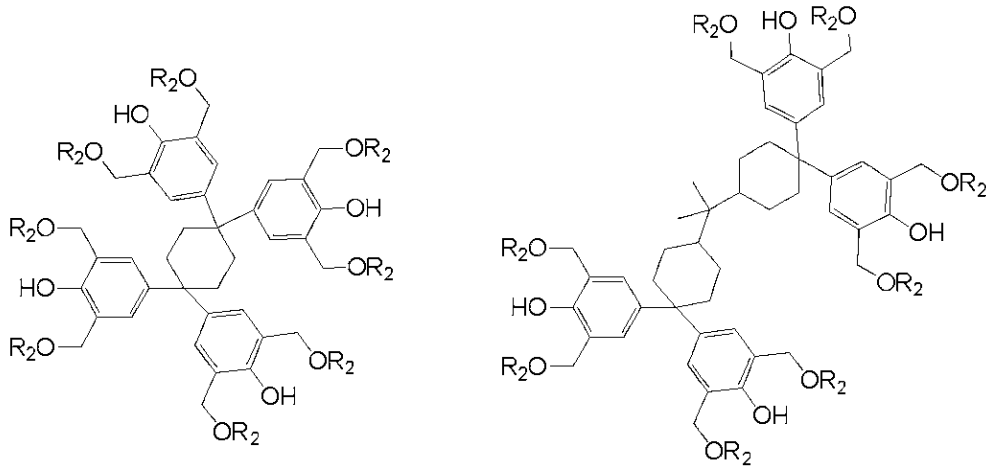
50

【化 3 7】

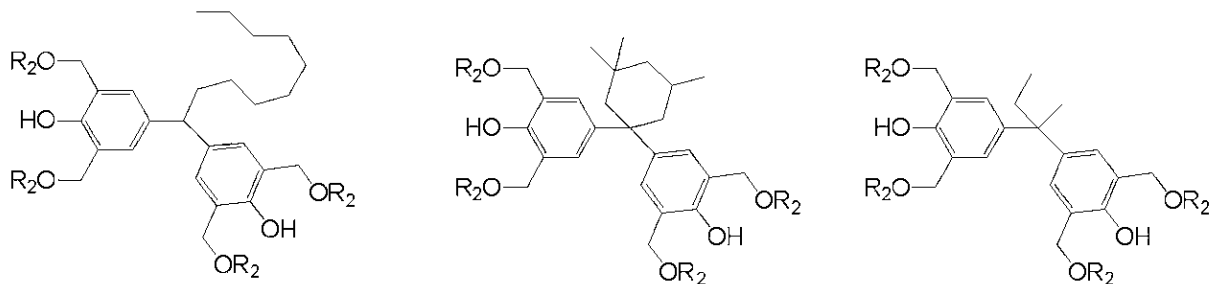


【 0 1 2 4 】

【化 3 8】



10



20

【 0 1 2 5】

[界面活性剤]

本発明の金属酸化膜形成用組成物には、スピンコーティングにおける塗布性を向上させるために界面活性剤を添加することができる。界面活性剤としては、例えば、特開 2 0 0 9 - 2 6 9 9 5 3 号公報中の [0 1 4 2] ~ [0 1 4 7] 段落に記載のものを用いることができる。界面活性剤を添加する場合の添加量は、前記化合物及び / 又は重合体 1 0 0 部に対して好ましくは 0 . 0 1 ~ 1 0 部、より好ましくは 0 . 0 5 ~ 5 部である。

30

【 0 1 2 6】

[酸発生剤]

本発明の金属酸化膜形成用組成物においては、硬化反応を更に促進させるために酸発生剤を添加することができる。酸発生剤は熱分解によって酸を発生するものや、光照射によって酸を発生するものがあるが、いずれのものも添加することができる。具体的には、特開 2 0 0 7 - 1 9 9 6 5 3 号公報中の [0 0 6 1] ~ [0 0 8 5] 段落に記載されている材料を添加することができるがこれらに限定されない。

40

【 0 1 2 7】

上記酸発生剤は 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。酸発生剤を添加する場合の添加量は、前記 (A) 金属酸化ナノ粒子 1 0 0 部に対して好ましくは 0 . 0 5 ~ 5 0 部、より好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 部である。

【 0 1 2 8】

[可塑剤]

また、本発明の金属酸化膜形成用組成物には、平坦化 / 埋め込み特性を更に向上させるために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、特に限定されることはなく、公知の種々の系統の可塑剤を広く用いることができる。一例として、フタル酸エステル類、アジピン酸エステル類、リン酸エステル類、トリメリット酸エステル類、クエン酸エス

50

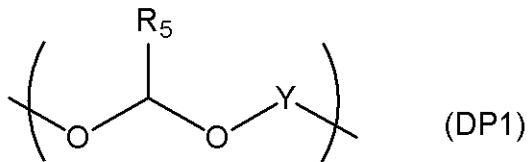
テル類などの低分子化合物、ポリエーテル系、ポリエステル系、特開 2013-253227 号公報に記載のポリアセタール系重合体などのポリマーを例示できる。可塑剤を添加する場合の添加量は、前記 (A) 金属酸化物ナノ粒子 100 部に対して好ましくは 1 ~ 100 部、より好ましくは 5 ~ 30 部である。

【0129】

また、本発明の金属酸化膜形成用組成物には、埋め込み / 平坦化特性を可塑剤と同じように付与するための添加剤として、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール構造を有する液状添加剤、又は 30 から 250 までの間の重量減少率が 40 質量%以上であり、かつ重量平均分子量が 300 ~ 200,000 である熱分解性重合体が好ましく用いられる。この熱分解性重合体は、下記一般式 (DP1)、(DP1a) で示されるアセタール構造を有する繰り返し単位を含有するものであることが好ましい。

【0130】

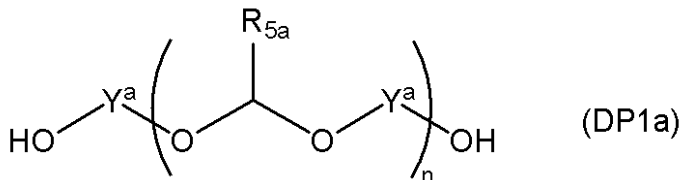
【化39】



(式中、R₅ は水素原子又は置換されていてもよい炭素数 1 ~ 30 の飽和もしくは不飽和の一価有機基である。Y は炭素数 2 ~ 30 の飽和又は不飽和の二価有機基である。各符号は、この式でのみ適用される。)

【0131】

【化40】



(式中、R_{5a} は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。Y^a は炭素数 4 ~ 10 の飽和又は不飽和の二価炭化水素基であり、エーテル結合を有していてもよい。n は平均繰り返し単位数を表し、3 ~ 500 である。)

【0132】

[ブレンド用ポリマー又は化合物]

本発明の金属酸化膜形成用組成物には更に別のポリマーや化合物をブレンドすることもできる。ブレンド用ポリマー又はブレンド用化合物は、本発明の (A) 金属酸化物ナノ粒子、(B) 流動性促進剤と混合し、スピニングの成膜性や、段差を有する基板での埋め込み特性を向上させる役割を持つ。

【0133】

このような材料としては、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、2,5-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

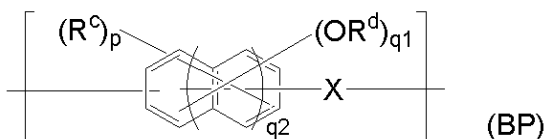
、 2 - プロピルフェノール、 3 - プロピルフェノール、 4 - プロピルフェノール、 2 - イソプロピルフェノール、 3 - イソプロピルフェノール、 4 - イソプロピルフェノール、 2 - メトキシ - 5 - メチルフェノール、 2 - tert - ブチル - 5 - メチルフェノール、 ピロガロール、 チモール、 イソチモール、 4 , 4 ' - (9 H - フルオレン - 9 - イリデン) ビスフェノール、 2 , 2 ' ジメチル - 4 , 4 ' - (9 H - フルオレン - 9 - イリデン) ビスフェノール、 2 , 2 ' ジアリル - 4 , 4 ' - (9 H - 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 ' - (9 H - 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 ' - (9 H - 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 ' - (9 H - フルオレン - 9 - イリデン) ビスフェノール、 2 , 3 , 2 ' , 3 ' - テトラヒドロ - (1 , 1 ') - スピロピインデン - 6 , 6 ' - ジオール、 3 , 3 , 3 ' , 3 ' - テトラメチル - 2 , 3 , 2 ' , 3 ' - テトラヒドロ - (1 , 1 ') - スピロピインデン - 6 , 6 ' - ジオール、 3 , 3 , 3 ' , 3 ' , 4 , 4 ' - ヘキサメチル - 2 , 3 , 2 ' , 3 ' - テトラヒドロ - (1 , 1 ') - スピロピインデン - 6 , 6 ' - ジオール、 2 , 3 , 2 ' , 3 ' - テトラヒドロ - (1 , 1 ') - スピロピインデン - 5 , 5 ' - ジオール、 5 , 5 ' - ジメチル - 3 , 3 , 3 ' , 3 ' - テトラメチル - 2 , 3 , 2 ' , 3 ' - テトラヒドロ - (1 , 1 ') - スピロピインデン - 6 , 6 ' - ジオール、 1 - ナフトール、 2 - ナフトール、 2 - メチル - 1 - ナフトール、 4 - メトキシ - 1 - ナフトール、 7 - メトキシ - 2 - ナフトール及び 1 , 5 - ジヒドロキシナフタレン、 1 , 7 - ジヒドロキシナフタレン、 2 , 6 - ジヒドロキシナフタレン等のジヒドロキシナフタレン、 3 - ヒドロキシナフタレン - 2 - カルボン酸メチル、 インデン、 ヒドロキシインデン、 ベンゾフラン、 ヒドロキシアントラセン、 アセナフチレン、 ビフェニル、 ビスフェノール、 トリスフェノール、 ジシクロペンタジエン、 テトラヒドロインデン、 4 - ビニルシクロヘキセン、 ノルボルナジエン、 5 - ビニルノルボルナ - 2 - エン、 - ピネン、 - ピネン、 リモネン等のノボラック樹脂、 ポリヒドロキシスチレン、 ポリスチレン、 ポリビニルナフタレン、 ポリビニルアントラセン、 ポリビニルカルバゾール、 ポリインデン、 ポリアセナフチレン、 ポリノルボルネン、 ポリシクロデセン、 ポリテトラシクロドデセン、 ポリノルトリシクレン、 ポリ(メタ)アクリレート及びこれらの共重合体が挙げられる。また、特開 2004 - 205685 号公報に記載のナフトールジシクロペンタジエン共重合体、特開 2005 - 128509 号公報に記載のフルオレンビスフェノールノボラック樹脂、特開 2005 - 250434 号公報に記載のアセナフチレン共重合体、特開 2006 - 227391 号公報に記載のフェノール基を有するフラレン、特開 2006 - 293298 号公報に記載のビスフェノール化合物及びこのノボラック樹脂、特開 2006 - 285095 号公報に記載のアダマンタンフェノール化合物のノボラック樹脂、特開 2010 - 122656 号公報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、特開 2008 - 158002 号公報に記載のフラレン樹脂化合物等をブレンドすることもできる。また、下記一般式 (BP) を含む重合体をブレンドすることもできる。この中でも、流動性の観点から、(BP) を含む重合体をブレンド用ポリマーとして用いることが好ましい。

【 0 1 3 4 】

[ブレンド用ポリマー (BP)]

上記ブレンド用化合物又はポリマーは、下記一般式 (BP) の構造を示すブレンド用ポリマーが好ましい。

【 化 4 1 】



(上記一般式 (BP) 中、 R^c は炭素数 1 ~ 10 の飽和又は不飽和の 1 価の有機基、 R^d は水素原子、又は炭素数 1 ~ 10 の飽和炭化水素基もしくは炭素数 2 ~ 10 の不飽和炭化水素基、 X は炭素数 1 ~ 30 の 2 価の有機基であり、 p は 0 ~ 5 の整数、 $q1$ は 1 ~ 6 の

20

30

40

50

整数、 $p + q_1$ は 1 以上 6 以下の整数であり、 q_2 は 0 又は 1 である。)

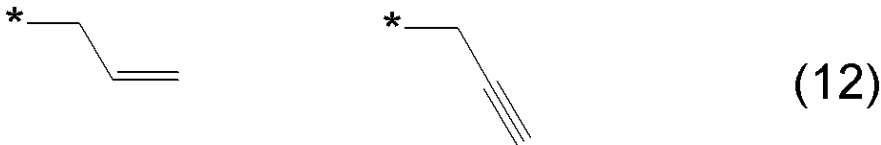
【0135】

上記一般式 (BP) 中、X は原材料入手の観点からメチレン基が好ましく、 p は 0 又は 1 が好ましく、 q_1 は 1 又は 2 が好ましく、 q_2 は 0 が好ましい。

【0136】

上記一般式 (BP) 中、 R^d の構造として特に好ましい例としては、水素原子又は下記一般式 (12) で示される構造を挙げることができる。このような構造を持つブレンド用ポリマーを添加することで、金属酸化膜形成用組成物の流動性をさらに向上させることができる。また、耐熱性および成膜性が良好となり、加熱硬化時の昇華物の発生を抑え、昇華物による装置の汚染を抑制し、塗布欠陥の発生を抑制することができる。

【化42】



(上記式中、* は酸素原子への結合部位を表す。)

【0137】

上記一般式 (BP) 中の R^d の構成成分が、水素原子又は上記一般式 (12) で示す構造のいずれかであり、水素原子の割合を B_a 、上記一般式 (12) で示す構造の割合を B_b とした場合、(BP) 成分全体で $B_a + B_b = 1$ 、 $0.2 \leq B_b \leq 0.8$ の関係を満たす重合体であることがより好ましい。このような範囲のブレンド用ポリマーを添加することで、熱流動性をさらに向上させることが可能である。

【0138】

上記ブレンド用化合物又はブレンド用ポリマーの配合量は、前記 (A) 金属氧化物ナノ粒子 100 質量部に対して 0 ~ 1, 000 質量部が好ましく、より好ましくは 0 ~ 500 質量部である。

【0139】

[分散剤]

本発明の金属酸化膜形成用組成物には更に分散剤を添加することができる。使用される分散剤の種類は特に制限されず、公知の分散剤を使用することができる。例えば、アルキルアミン、アルカンチオール、アルカンジオール、リン酸エステルなどの低分子型分散剤や、各種官能基を有する高分子型分散剤、シランカップリング剤などが挙げられる。なお、高分子型分散剤としては、例えば、スチレン系樹脂 (スチレン - (メタ) アクリル酸共重合体、スチレン - 無水マレイン酸共重合体など)、アクリル系樹脂 ((メタ) アクリル酸メチル - (メタ) アクリル酸共重合体、ポリ (メタ) アクリル酸などの (メタ) アクリル酸系樹脂など)、水溶性ウレタン樹脂、水溶性アクリルウレタン樹脂、水溶性エポキシ樹脂、水溶性ポリエステル系樹脂、セルロース誘導体 (ニトロセルロース; エチルセルロースなどのアルキルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロースなどのアルキル - ヒドロキシアルキルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのヒドロキシアルキルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどのカルボキシアルキルセルロースなどのセルロースエーテル類など)、ポリビニルアルコール、ポリアルキレングリコール (液状のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなど)、天然高分子 (ゼラチン、デキストリン、アラビヤゴム、カゼインなどの多糖類など)、ポリエチレンスルホン酸またはその塩、ポリスチレンスルホン酸またはその塩、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物、窒素原子含有高分子化合物 [例えば、ポリアルキレンイミン (ポリエチレンイミンなど)、ポリビニルピロリドン、ポリアリルアミン、ポリエーテルポリアミン (ポリオキシエチレンポリアミンなど) などのアミノ基を有する高分子化合物] などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0140】

一般的に、金属ナノ粒子は凝集を防止するために有機保護膜で覆われているが、分散剤を添加することで、金属ナノ粒子の凝集防止性をさらに向上させることができる。

【0141】

なお、本発明の金属酸化膜形成用組成物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。上記金属酸化膜形成用組成物は金属酸化膜材料又は半導体装置製造用平坦化材料の用途に用いることができる。

【0142】

以上のように、本発明の金属酸化膜形成用組成物であれば、ドライエッチング耐性に優れた(A)金属酸化物ナノ粒子と、上記一般式(I)~(III)で示される流動性促進剤を組み合わせることで、従来のスピノカーボンに対して極めて優れたドライエッチング耐性を示すレジスト下層膜を形成することが可能であり、半導体装置製造用の微細パターンニングにおいて有用である。また、従来の金属酸化物ナノ粒子では実現困難な高アスペクト比の微細パターン構造の密集部の埋め込み/平坦化においても、本発明の金属酸化膜形成用組成物であれば、上記一般式(I)~(III)で示される流動性促進剤を含んでいるため、半導体製造用平坦化膜として有用である。つまり、2層レジストプロセス、ケイ素含有レジスト中間膜を用いた3層レジストプロセス、無機ハードマスク中間膜、又はケイ素含有レジスト中間膜及び有機反射防止膜を用いた4層レジストプロセス、パターン反転プロセス等といったリソグラフィで用いられる多層レジスト膜のレジスト下層膜又は半導体製造用平坦化膜として機能する充填膜として、極めて有用である。

【0143】

(パターン形成方法)

また、本発明では、このような金属酸化膜形成用組成物を用いた2層レジストプロセスによるパターン形成方法として、

被加工基板にパターンを形成する方法であって、

(I-1)被加工基板上に、上記の金属酸化膜形成用組成物を塗布後、熱処理することにより金属酸化膜を形成する工程、

(I-2)前記金属酸化膜上に、フォトリソグ材料を用いてレジスト上層膜を形成する工程、

(I-3)前記レジスト上層膜をパターン露光した後、現像液で現像して、前記レジスト上層膜にパターンを形成する工程、

(I-4)前記パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして、ドライエッチングで前記金属酸化膜にパターンを転写する工程、及び

(I-5)前記パターンが形成された金属酸化膜をマスクにして前記被加工基板を加工して前記被加工基板にパターンを形成する工程

を有するパターン形成方法を提供する。

【0144】

上記2層レジストプロセスのレジスト上層膜は、塩素系ガスによるエッチング耐性を示すため、上記2層レジストプロセスにおいて、レジスト上層膜をマスクにして行う金属酸化膜のドライエッチングを、塩素系ガスを主体とするエッチングガスを用いて行うことが好ましい。

【0145】

また、本発明では、このような金属酸化膜形成用組成物を用いた3層レジストプロセスによるパターン形成方法として、

被加工基板にパターンを形成する方法であって、

(II-1)被加工基板上に、上記金属酸化膜形成用組成物を塗布後、熱処理することにより金属酸化膜を形成する工程、

(II-2)前記金属酸化膜上に、ケイ素含有レジスト中間膜材料を用いてケイ素含有レジスト中間膜を形成する工程、

(II-3)前記レジスト中間膜上に、フォトリソグ材料を用いてレジスト上層膜を形

成する工程、

(I I - 4) 前記レジスト上層膜をパターン露光した後、現像液で現像して、前記レジスト上層膜にパターンを形成する工程、

(I I - 5) 前記パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして、ドライエッチングで前記レジスト中間膜にパターンを転写する工程、

(I I - 6) 前記パターンが転写されたレジスト中間膜をマスクにして、ドライエッチングで前記金属酸化膜にパターンを転写する工程、及び

(I I - 7) 前記パターンが形成された金属酸化膜をマスクにして前記被加工基板を加工して前記被加工基板にパターンを形成する工程

を有するパターン形成方法を提供する。

10

【 0 1 4 6 】

3層レジストプロセスの一例について、図1を用いて具体的に示すと下記の通りである。3層レジストプロセスの場合、図1(A)に示したように、被加工基板1の上に積層された被加工層2上に本発明の金属酸化膜形成材料を用いて金属酸化膜(金属含有レジスト下層膜)3を形成した後、ケイ素原子含有レジスト中間膜4を形成し、その上にレジスト上層膜5を形成する。

【 0 1 4 7 】

次いで、図1(B)に示したように、レジスト上層膜5の所用部分(露光部分)6を露光し、PEB及び現像を行ってレジスト上層膜パターン5aを形成する(図1(C))。この得られたレジスト上層膜パターン5aをマスクとし、CF系ガスを用いてケイ素原子含有レジスト中間膜4をエッチング加工してケイ素原子含有レジスト中間膜パターン4aを形成する(図1(D))。レジスト上層膜パターン5aを除去後、この得られたケイ素原子含有レジスト中間膜パターン4aをマスクとして金属酸化膜3を酸素プラズマエッチングし、金属酸化膜パターン(金属含有レジスト下層膜パターン)3aを形成する(図1(E))。さらにケイ素原子含有レジスト中間膜パターン4aを除去後、金属酸化膜パターン3aをマスクに被加工層2をエッチング加工し、被加工層に形成されるパターン2aを形成する(図1(F))。

20

【 0 1 4 8 】

上記3層レジストプロセスのケイ素含有レジスト中間膜は、塩素系、酸素系ガスによるエッチング耐性を示すため、上記3層レジストプロセスにおいて、ケイ素含有レジスト中間膜をマスクにして行う金属酸化膜のドライエッチングを、塩素系または酸素系ガスを主体とするエッチングガスを用いて行うことが好ましい。

30

【 0 1 4 9 】

上記3層レジストプロセスのケイ素含有レジスト中間膜としては、ポリシロキサンベースの中間膜も好ましく用いられる。ケイ素含有レジスト中間膜に反射防止効果を持たせることによって、反射を抑えることができる。特に193nm露光用としては、有機膜として芳香族基を多く含む基板とのエッチング選択性の高い材料を用いると、k値が高くなり基板反射が高くなるが、ケイ素含有レジスト中間膜として適切なk値になるような吸収を持たせることで反射を抑えることが可能になり、基板反射を0.5%以下にすることができる。反射防止効果があるケイ素含有レジスト中間膜としては、248nm、157nm露光用としてはアントラセン、193nm露光用としてはフェニル基又はケイ素-ケイ素結合を有する吸光基をペンダントし、酸あるいは熱で架橋するポリシロキサンが好ましく用いられる。

40

【 0 1 5 0 】

加えて、本発明では、このような金属酸化膜形成用組成物を用いた4層レジストプロセスによるパターン形成方法として、被加工基板上に、上記金属酸化膜形成用組成物を用いて金属酸化膜を形成し、該レジスト下層膜上に、ケイ素含有レジスト中間膜材料を用いてケイ素含有レジスト中間膜を形成し、該ケイ素含有レジスト中間膜上に、有機反射防止膜(BARC)又は密着膜を形成し、該BARC上にフォトリソ材料を用いてレジスト上層膜を形成し、該レジスト上層膜をパターン露光した後、現像液で現像して、該レジ

50

ト上層膜にパターンを形成し、該パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして、ドライエッチングで該BARC又は密着膜、及び該ケイ素含有レジスト中間膜にパターンを転写し、該パターンが転写されたケイ素含有レジスト中間膜をマスクにして、ドライエッチングで該金属酸化膜にパターンを転写し、該パターンが形成された金属酸化膜をマスクにして該被加工基板を加工して該被加工基板にパターンを形成する工程を有することを特徴とするパターン形成方法を提供する。

【0151】

また、ケイ素含有レジスト中間膜の代わりに無機ハードマスクを形成してもよく、この場合には、少なくとも、被加工体上に本発明の金属酸化膜形成用組成物を用いて金属酸化膜を形成し、該金属酸化膜の上にケイ素酸化膜、ケイ素窒化膜、ケイ素酸化窒化膜から選ばれる無機ハードマスクを形成し、該無機ハードマスクの上にフォトレジスト組成物を用いてレジスト上層膜を形成して、該レジスト上層膜に回路パターンを形成し、該パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして無機ハードマスクをエッチングし、該パターンが形成された無機ハードマスクをマスクにして金属酸化膜をエッチングし、さらに、該パターンが形成された金属酸化膜をマスクにして被加工体をエッチングして該被加工体にパターンを形成することで、基板に半導体装置回路パターンを形成できる。

【0152】

また、本発明は、

被加工基板にパターンを形成する方法であって、

(III-1) 被加工基板上に、上記金属酸化膜形成用組成物を塗布後、熱処理することにより金属酸化膜を形成する工程、

(III-2) 前記金属酸化膜上に、ケイ素酸化膜、ケイ素窒化膜、及びケイ素酸化窒化膜から選ばれる無機ハードマスク中間膜を形成する工程、

(III-3) 前記無機ハードマスク中間膜上に、有機薄膜を形成する工程、

(III-4) 前記有機薄膜上に、フォトレジスト材料を用いてレジスト上層膜を形成する工程、

(III-5) 前記レジスト上層膜をパターン露光した後、現像液で現像して、前記レジスト上層膜にパターンを形成する工程、

(III-6) 前記パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして、ドライエッチングで前記有機薄膜及び前記無機ハードマスク中間膜にパターンを転写する工程、

(III-7) 前記パターンが転写された無機ハードマスク中間膜をマスクにして、ドライエッチングで前記金属酸化膜にパターンを転写する工程、及び

(III-8) 前記パターンが形成された金属酸化膜をマスクにして前記被加工基板を加工して前記被加工基板にパターンを形成する工程

を有するパターン形成方法を提供する。

【0153】

この場合、上記無機ハードマスク中間膜が、CVD法あるいはALD法によって形成されることが好ましい。

【0154】

上記無機ハードマスク中間膜をCVD法あるいはALD法によって形成すると、被加工体に微細なパターンをより高精度で形成することができる。

【0155】

上記のように、金属酸化膜の上に無機ハードマスク中間膜を形成する場合は、CVD法やALD法等で、ケイ素酸化膜、ケイ素窒化膜、及びケイ素酸化窒化膜(SiON膜)を形成できる。例えばケイ素窒化膜の形成方法としては、特開2002-334869号公報、国際公開第2004/066377号に記載されている。無機ハードマスク中間膜の膜厚は5~200nmが好ましく、より好ましくは10~100nmである。また、無機ハードマスク中間膜としては、反射防止膜としての効果が高いSiON膜が最も好ましく用いられる。SiON膜を形成する時の基板温度は300~500となるために、金属酸化膜としては300~500の温度に耐える必要がある。本発明で用いる金属酸化膜

形成用組成物は、高い耐熱性を有しており300 ~ 500 の高温に耐えることができるため、CVD法又はALD法で形成された無機ハードマスク中間膜と、回転塗布法で形成された金属酸化膜の組み合わせが可能である。

【0156】

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

10

【0157】

上記多層レジストプロセスにおけるレジスト上層膜は、ポジ型でもネガ型でもどちらでもよく、通常用いられているフォトレジスト組成物と同じものを用いることができる。フォトレジスト組成物をスピコート後、プリベークを行うが、60 ~ 180 で10 ~ 300秒の範囲が好ましい。その後常法に従い、露光を行い、さらに、ポストエクスポージャーベーク(PEB)、現像を行い、レジストパターンを得る。なお、レジスト上層膜の厚さは特に制限されないが、30 ~ 500nmが好ましく、特に50 ~ 400nmが好ましい。

【0158】

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

20

【0159】

上記レジスト上層膜に回路パターンを形成する方法として上記方法を用いると、被加工体に微細なパターンをより高精度で形成することができる。

【0160】

上記レジスト上層膜のパターン形成方法として、波長が5nm以上300nm以下の光リソグラフィ、電子線による直接描画、ナノインプリンティングまたはこれらの組み合わせによるパターン形成とすることが好ましい。

30

【0161】

また、上記パターン形成方法における現像方法を、アルカリ現像または有機溶剤による現像とすることが好ましい。具体的には、上記パターン形成方法において、レジスト上層膜に回路パターンを形成するために露光及び現像を行い、前記現像が、アルカリ現像または有機溶剤による現像であることが好ましい。

【0162】

現像方法として、アルカリ現像または有機溶剤による現像を用いると、被加工体に微細なパターンをより高精度で形成することができる。

【0163】

次に、得られたレジストパターンをマスクにしてエッチングを行う。3層レジストプロセスにおけるケイ素含有レジスト中間膜や無機ハードマスク中間膜のエッチングは、フロン系のガスを用いて上層レジストパターンをマスクにして行う。これにより、ケイ素含有レジスト中間膜パターンや無機ハードマスク中間膜パターンを形成する。

40

【0164】

次いで、得られたケイ素含有レジスト中間膜パターンや無機ハードマスク中間膜パターンをマスクにして、金属酸化膜のエッチング加工を行う。金属酸化膜のエッチング加工は塩素系または酸素系ガスを用いることが好ましい。

【0165】

次の被加工体のエッチングも、常法によって行うことができ、例えば被加工体がSiO₂、SiN、シリカ系低誘電率絶縁膜であればフロン系ガスを主体としたエッチングを行

50

う。基板加工をフロン系ガスでエッチングした場合、3層レジストプロセスにおけるケイ素含有レジスト中間膜パターンは基板加工と同時に剥離される。

【0166】

本発明の金属酸化膜形成用組成物によって得られる金属酸化膜は、これら被加工体エッチング時のエッチング耐性に優れる特徴がある。

【0167】

なお、被加工体（被加工基板）としては、特に限定されるものではなく、Si、 α -Si、p-Si、SiO₂、SiN、SiON、W、TiN、Al等の基板や、該基板上に被加工層が成膜されたもの等が用いられる。被加工層としては、Si、SiO₂、SiON、SiN、p-Si、 α -Si、W、W-Si、Al、Cu、Al-Si等種々のLow-k膜及びそのストッパー膜が用いられ、通常50~10,000nm、特に100~5,000nmの厚さに形成し得る。なお、被加工層を成膜する場合、基板と被加工層とは、異なる材質のものが用いられる。

【0168】

本発明のパターン形成方法は、高さ30nm以上の構造体又は段差を有する被加工基板を用いることが好ましい。上述のように、本発明の金属酸化膜形成用組成物は、埋め込み/平坦化特性に優れるため、被加工基板に高さ30nm以上の構造体又は段差（凹凸）があっても、平坦な硬化膜を形成することができる。上記被加工体基板の有する構造体又は段差の高さは30nm以上が好ましく、50nm以上であることがより好ましく、100nm以上であることがより好ましい。上記高さのパターンを有する段差基板を加工する方法において、本発明の金属酸化膜形成用組成物を成膜して埋込/平坦化を行うことにより、その後成膜されるレジスト中間膜、レジスト上層膜の膜厚を均一にすることが可能となるため、フォトリソグラフィー時の露光深度マージン（DOF）確保が容易となり、非常に好ましい。

【0169】

また、本発明では、このような金属酸化膜形成用組成物を用いたトーン反転式パターン形成方法として、

被加工基板にパターンを形成する方法であって、

- (IV-1) 被加工基板上に、レジスト下層膜を形成する工程、
- (IV-2) 前記レジスト下層膜上に、レジスト中間膜、又はケイ素酸化膜、ケイ素窒化膜、及びケイ素酸化窒化膜から選ばれる無機ハードマスク中間膜と有機薄膜の組み合わせを形成する工程、
- (IV-3) 前記レジスト中間膜、又は無機ハードマスク中間膜と有機薄膜の組み合わせ上に、フォトリソグラフィ材料を用いてレジスト上層膜を形成する工程、
- (IV-4) 前記レジスト上層膜をパターン露光した後、現像液で現像して、前記レジスト上層膜にパターンを形成する工程、
- (IV-5) 前記パターンが形成されたレジスト上層膜をマスクにして、ドライエッチングで前記レジスト中間膜、又は前記有機薄膜及び前記無機ハードマスク中間膜にパターンを転写する工程、
- (IV-6) 前記パターンが転写されたレジスト中間膜、又は無機ハードマスク中間膜をマスクにして、ドライエッチングで前記レジスト下層膜にパターンを転写する工程、
- (IV-7) 前記パターンが形成された前記レジスト下層膜上に、上記金属酸化膜形成用組成物を塗布後、熱処理することにより金属酸化膜を被覆し、前記レジスト下層膜パターン間を前記金属酸化膜で充填する工程、
- (IV-8) 前記パターンが形成された前記レジスト下層膜上を覆う前記金属酸化膜を化学的ストリッパ又はドライエッチングでエッチバックし、パターンが形成された前記レジスト下層膜の上面を露出させる工程、
- (IV-9) 前記レジスト下層膜上面に残っているレジスト中間膜、又はハードマスク中間膜をドライエッチングで除去する工程、
- (IV-10) 表面が露出した前記パターンが形成された前記レジスト下層膜をドライエ

エッチングで除去し、元のパターンの反転パターンを金属酸化膜上に形成する工程、
 (I V - 1 1) 前記反転パターンが形成された金属酸化膜をマスクにして前記被加工基板
 を加工して前記被加工基板にトーン反転式パターンを形成する工程
 を有することを特徴とするパターン形成方法を提供する。

【 0 1 7 0 】

トーン反転式パターンの形成の一例について、図 2 を用いて具体的に示すと下記の通り
 である。図 2 (G) に示したように、被加工基板 1 の上に積層された被加工層 2 上に塗布
 型有機下層膜材料からなるレジスト下層膜 7 を形成した後、ケイ素原子含有レジスト中間
 膜 4 を形成し、その上にレジスト上層膜 5 を形成する。

【 0 1 7 1 】

次いで、図 2 (H) に示したように、レジスト上層膜 5 の所用部分 (露光部分) 6 を露
 光し、PEB 及び現像を行ってレジスト上層膜パターン 5 a を形成する (図 2 (I)) 。
 この得られたレジスト上層膜パターン 5 a をマスクとし、CF 系ガスを用いてケイ素原子
 含有レジスト中間膜 4 をエッチング加工してケイ素原子含有レジスト中間膜パターン 4 a
 を形成する (図 2 (J)) 。レジスト上層膜パターン 5 a を除去後、この得られたケイ素
 原子含有レジスト中間膜パターン 4 a をマスクとして塗布型有機下層膜材料からなるレジ
 スト下層膜 7 を酸素プラズマエッチングし、塗布型有機下層膜材料からなるレジスト下層
 膜パターン 7 a を形成する (図 2 (K)) 。

【 0 1 7 2 】

塗布型有機下層膜材料からなるレジスト下層膜パターン 7 a 上に、本発明の金属酸化膜
 形成用組成物を塗布後、熱処理することにより金属酸化膜 8 を被覆し、塗布型有機下層膜
 材料からなるレジスト下層膜パターン 7 a 間を前記金属酸化膜で充填する (図 2 (L))
 。次に塗布型有機下層膜材料からなるレジスト下層膜パターン 7 a を覆う金属酸化膜 8 を
 化学的ストリッパ又はドライエッチングでエッチバックし、塗布型有機下層膜材料からな
 るレジスト下層膜パターン 7 a の上面を露出させる (図 2 (M)) 。更に塗布型有機下層
 膜材料からなるレジスト下層膜パターン 7 a 上面に残っているケイ素原子含有レジスト中
 間膜パターン 4 a をドライエッチングで除去する (図 2 (N)) 。次に塗布型有機下層膜
 材料からなるレジスト下層膜パターン 7 a をドライエッチングで除去し、元のパターンの
 反転パターンを金属酸化膜上に形成する (レジスト下層膜パターンを反転した金属酸化膜
 パターン 8 a を形成する) 工程 (図 2 (O)) の後、レジスト下層膜パターンを反転した
 金属酸化膜パターン 8 a をマスクにして前記被加工基板を加工して前記被加工基板にト
 ーン反転式パターン 2 b を形成する (図 2 (P)) 。

【 0 1 7 3 】

上記のように、被加工基板上にレジスト下層膜を形成する場合は、塗布型有機下層膜材
 料を用いた方法や、CVD 法や ALD 法等で、レジスト下層膜を形成できる。塗布型有機
 下層膜材料としては、特開 2 0 1 2 - 0 0 1 6 8 7 号公報、特開 2 0 1 2 - 0 7 7 2 9 5
 号公報、特開 2 0 0 4 - 2 6 4 7 1 0 号公報、特開 2 0 0 5 - 0 4 3 4 7 1 号公報、特開
 2 0 0 5 - 2 5 0 4 3 4 号公報、特開 2 0 0 7 - 2 9 3 2 9 4 号公報、特開 2 0 0 8 - 0
 6 5 3 0 3 号公報、特開 2 0 0 4 - 2 0 5 6 8 5 号公報、特開 2 0 0 7 - 1 7 1 8 9 5 号
 公報、特開 2 0 0 9 - 0 1 4 8 1 6 号公報、特開 2 0 0 7 - 1 9 9 6 5 3 号公報、特開 2
 0 0 8 - 2 7 4 2 5 0 号公報、特開 2 0 1 0 - 1 2 2 6 5 6 号公報、特開 2 0 1 2 - 2 1
 4 7 2 0 号公報、特開 2 0 1 4 - 0 2 9 4 3 5 号公報、国際公開第 2 0 1 2 / 0 7 7 6 4
 0 号、国際公開第 2 0 1 0 / 1 4 7 1 5 5 号、国際公開第 2 0 1 2 / 1 7 6 7 6 7 号、特
 開 2 0 0 5 - 1 2 8 5 0 9 号公報、特開 2 0 0 6 - 2 5 9 2 4 9 号公報、特開 2 0 0 6 -
 2 5 9 4 8 2 号公報、特開 2 0 0 6 - 2 9 3 2 9 8 号公報、特開 2 0 0 7 - 3 1 6 2 8 2
 号公報、特開 2 0 1 2 - 1 4 5 8 9 7 号公報、特開 2 0 1 7 - 1 1 9 6 7 1 号公報、特開
 2 0 1 9 - 0 4 4 0 2 2 号公報などに示されている樹脂、組成物を例示することができる
 。

【 0 1 7 4 】

上記トーン反転式パターン形成方法では、得られたレジスト下層膜パターン上に金属酸

10

20

30

40

50

化膜形成用組成物を被覆した後、レジスト下層膜パターン上面を露出させるために塩素系または酸素系ガスを用いたドライエッチングで金属酸化膜を除去することが好ましい。その後、上記レジスト下層膜上に残っているレジスト中間膜、又は無機ハードマスク中間膜をフロン系ガスによるドライエッチングで除去し、表面の露出したレジスト下層膜パターンを酸素系ガスによるドライエッチングで除去し、金属酸化膜パターンを形成する。

【0175】

上記トーン反転式パターン形成方法では、レジスト下層膜パターンは高さ30nm以上の構造体又は段差を有することが好ましい。上述のように、本発明の金属酸化膜形成用組成物は、埋め込み/平坦化特性に優れるため、被加工膜に高さ30nm以上の構造体又は段差(凹凸)があっても、平坦な硬化膜を形成することができる。上記レジスト下層膜パターンの構造体又は段差の高さは30nm以上が好ましく、50nm以上であることがより好ましく、100nm以上であることがより好ましい。上記高さのパターンを有するレジスト下層膜パターンを反転する方法において、本発明の金属酸化膜形成用組成物を成膜して埋込/平坦化を行うことにより、パターンの反転/転写を高精度で行うことが可能となるため、非常に好ましい。従来塗布型有機下層膜材料を用いたレジスト下層膜に対して、フロン系ガスを用いたドライエッチング耐性に優れるため、レジスト下層膜パターンを上記金属酸化膜形成用組成物で反転することにより、所望のレジストパターンを被加工膜に高精度で形成できることが長所である。

10

【0176】

(金属酸化膜形成方法)

本発明では、上述の金属酸化膜形成用組成物を用い、リソグラフィーで用いられる多層レジスト膜のレジスト下層膜又は半導体製造用平坦化膜(有機平坦膜)として機能する充填膜を形成する方法を提供する。

20

【0177】

具体的には、半導体装置の製造工程で使用される平坦膜として機能する金属酸化膜の形成方法であって、被加工基板上に上記の金属酸化膜形成用組成物を塗布した基板を100以上600以下の温度で10~600秒間の範囲で熱処理することにより硬化膜を形成する金属酸化膜形成方法を提供する。

【0178】

また、半導体装置の製造工程で使用される平坦膜として機能する金属酸化膜の形成方法であって、被加工基板上に上記の金属酸化膜形成用組成物を塗布した基板を酸素濃度1体積%以上21体積%以下の雰囲気中で熱処理することにより硬化膜を形成する金属酸化膜形成方法を提供する。

30

【0179】

また、半導体装置の製造工程で使用される平坦膜として機能する金属酸化膜の形成方法であって、被加工基板上に上記の金属酸化膜形成用組成物を塗布した基板を酸素濃度1体積%未満の雰囲気中で熱処理することにより硬化膜を形成する金属酸化膜形成方法を提供する。

【0180】

本発明の金属酸化膜形成用組成物を用いた金属酸化膜形成方法では、上記の金属酸化膜形成用組成物を、スピンコート法(回転塗布)等で被加工基板上にコーティングする。スピンコート法等を用いることで、良好な埋め込み特性を得ることができる。スピンコート後、溶剤を蒸発し、レジスト上層膜やレジスト中間膜とのミキシング防止のため、架橋反応を促進させるためにベーク(熱処理)を行う。ベークは100以上600以下、10~600秒の範囲内で行うことが好ましく、より好ましくは200以上500以下、10~300秒の範囲内で行う。デバイスダメージやウエハーの変形への影響を考えると、リソグラフィーのウエハープロセスでの加熱温度の上限は、600以下とすることが好ましく、より好ましくは500以下である。

40

【0181】

また、本発明の金属酸化膜形成用組成物を用いた金属酸化膜形成方法では、被加工基板

50

上に本発明の金属酸化膜形成用組成物を、上記同様スピンコート法等でコーティングし、上記金属酸化膜形成用組成物を、酸素濃度0.1体積%以上21体積%以下の雰囲気中で焼成して硬化させることにより金属酸化膜を形成することもできる。

【0182】

本発明の金属酸化膜形成用組成物をこのような酸素雰囲気中で焼成することにより、十分に硬化した膜を得ることができる。バーク中の雰囲気としては空気中でも構わないが、酸素を低減させるためにN₂、Ar、He等の不活性ガスを封入しておくことは、金属酸化膜の酸化を防止するために好ましい。酸化を防止するためには酸素濃度をコントロールする必要があり、好ましくは1000ppm以下、より好ましくは100ppm以下である(体積基準)。バーク中の金属酸化膜の酸化を防止すると、吸収が増大したりエッチング耐性が低下したりすることがないため好ましい。

10

【実施例】

【0183】

以下、合成例、比較合成例、実施例、及び比較例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、分子量及び分散度としては、テトラヒドロフランを溶離液としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)を求め、分散度(M_w/M_n)を求めた。

【0184】

[合成例]

以下の合成例には、下記に示す原材料群G:(G1)~(G8)と修飾化剤群H:(H1)~(H4)を用いた。

20

【0185】

原材料群G:(G1)~(G8)を以下に示す。

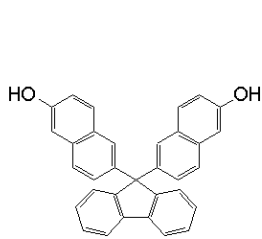
【0186】

30

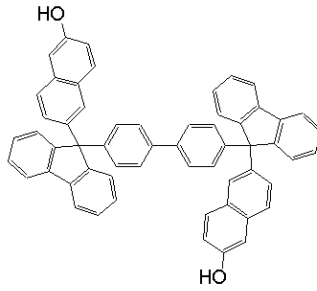
40

50

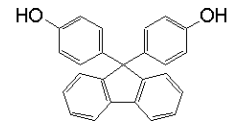
【化 4 3】



(G1)

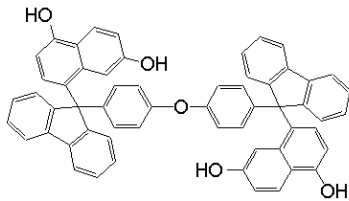


(G2)

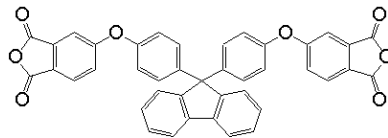


(G3)

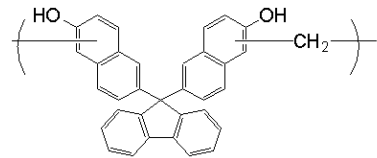
10



(G4)

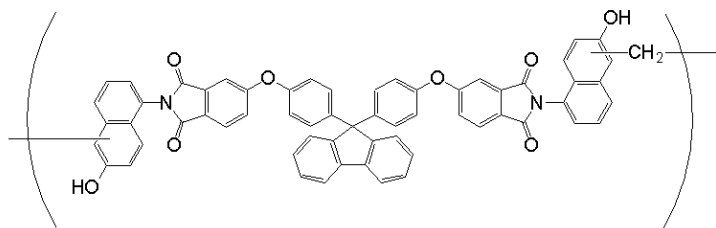


(G5)

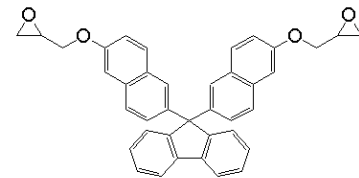


(G6)

20



(G7)



(G8)

30

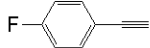
【 0 1 8 7】

修飾化剤群 H : (H 1) ~ (H 4) を以下に示す。

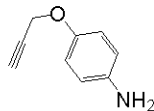
【化 4 4】



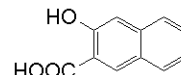
(H1)



(H2)



(H3)



(H4)

【 0 1 8 8】

40

[合成例 1] 流動性促進剤用化合物 (B 2) の合成

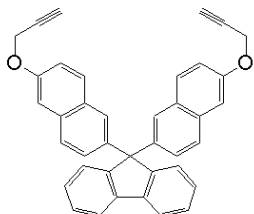
窒素雰囲気下、原材料群の化合物 (G 1) 4 2 . 8 g 、炭酸カリウム 1 5 . 7 g 、 D M F 1 5 0 g を加え、内温 5 0 で均一分散液とした。修飾化剤 (H 1) 2 8 . 2 g をゆっくりと加え、内温 5 0 で 2 4 時間反応を行った。反応液にメチルイソブチルケトン 3 0 0 m l と純水 3 0 0 g を加え析出した塩を溶解させた後、分離した水層を除去した。さらに有機層を 3 % 硝酸水溶液 1 0 0 g および純水 1 0 0 g で 6 回洗浄を行った後、有機層を減圧乾固することで流動性促進剤用化合物 (B 2) を得た。

G P C により重量平均分子量 (M w) 、分散度 (M w / M n) を求めたところ、以下のような結果となった。

(B 2) : M w = 5 6 0 、 M w / M n = 1 . 0 1

50

【化 4 5】



【 0 1 8 9 】

[合成例 2] 流動性促進剤用化合物 (B 4) の合成

10

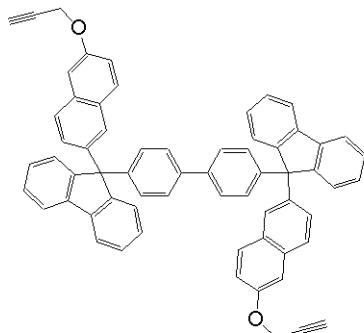
窒素雰囲気下、原材料群の化合物 (G 2) 45.5 g、炭酸カリウム 9.8 g、DMF 150 g を加え、内温 50 で均一分散液とした。修飾化剤 (H 1) 17.6 g をゆっくりと加え、内温 50 で 24 時間反応を行った。反応液にメチルイソブチルケトン 300 ml と純水 300 g を加え析出した塩を溶解させた後、分離した水層を除去した。さらに有機層を 3% 硝酸水溶液 100 g および純水 100 g で 6 回洗浄を行った後、有機層を減圧乾固することで流動性促進剤用化合物 (B 4) を得た。

GPC により重量平均分子量 (Mw)、分散度 (Mw / Mn) を求めたところ、以下のよう結果となった。

(B 4) : Mw = 965、Mw / Mn = 1.08

【化 4 6】

20



30

【 0 1 9 0 】

[合成例 3] 流動性促進剤用化合物 (B 5) の合成

窒素雰囲気下、原材料群の化合物 (G 3) 20.0 g、修飾化剤 (H 2) 16.4 g、炭酸カリウム 23.3 g に N - メチルピロリドン 200 g を加え、内温 140 で 24 時間反応を行った。室温で冷却後、反応液にメチルイソブチルケトン 300 ml と純水 300 ml を加え均一化させた後、分離した水層を除去した。さらに有機層を 3% 硝酸水溶液 100 ml で 2 回、純水 100 ml で 5 回洗浄を行った後、有機層を減圧乾固した。残渣に THF 100 g を加え均一溶液とした後、メタノール 350 g で晶出した。沈降した結晶をろ過で分別し、メタノール 200 g で 2 回洗浄を行い回収した。回収した結晶を 70

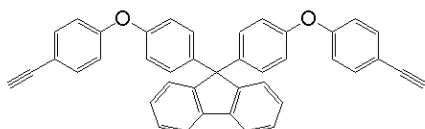
40

で真空乾燥することで流動性促進剤用化合物 (B 5) を得た。

GPC により重量平均分子量 (Mw)、分散度 (Mw / Mn) を求めたところ、以下のよう結果となった。

(B 5) : Mw = 580、Mw / Mn = 1.03

【化 4 7】



50

【 0 1 9 1 】

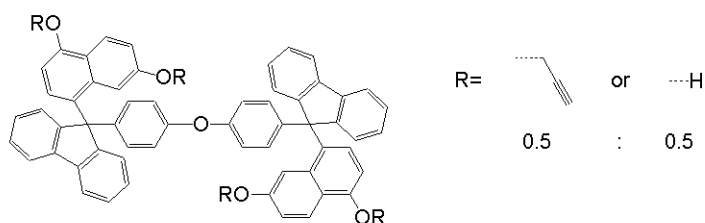
[合成例 4] 流動性促進剤用化合物 (B 6) の合成

窒素雰囲気下、原材料群の化合物 (G 4) 4 5 . 7 g、炭酸カリウム 9 . 3 g、DMF 1 5 0 g を加え、内温 5 0 で均一分散液とした。修飾化剤 (H 1) 1 3 . 4 g をゆっくりと加え、内温 5 0 で 2 4 時間反応を行った。反応液にメチルイソブチルケトン 3 0 0 m l と純水 3 0 0 g を加え析出した塩を溶解させた後、分離した水層を除去した。さらに有機層を 3 % 硝酸水溶液 1 0 0 g および純水 1 0 0 g で 6 回洗浄を行った後、有機層を減圧乾固することで流動性促進剤用化合物 (B 6) を得た。

GPC により重量平均分子量 (M w)、分散度 (M w / M n) を求めたところ、以下のような結果となった。

(B 6) : M w = 1 , 0 5 0、M w / M n = 1 . 0 2

【 化 4 8 】



10

20

【 0 1 9 2 】

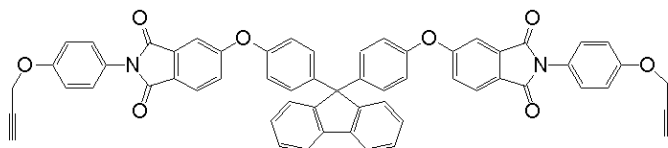
[合成例 5] 流動性促進剤用化合物 (B 7) の合成

窒素雰囲気下、原材料群の化合物 (G 5) 3 0 . 0 0 g に N - メチルピロリドン 1 0 0 g を加え、窒素雰囲気下、内温 4 0 で均一溶液とした後、修飾化剤 (H 3) 1 3 . 7 g を加え内温 4 0 で 3 時間反応を行いアミド酸溶液を得た。得られたアミド酸溶液に o - キシレン 2 0 0 g を加え、内温 1 5 0 で生成する低沸物および生成する水を系内から除去しながら 9 時間反応し脱水イミド化を行った。反応終了後、室温まで冷却しメタノール 1 , 0 0 0 g に晶出した。沈降した結晶をろ過で分別し、メタノール 5 0 0 g で 2 回洗浄を行い回収した。回収した結晶を 7 0 で真空乾燥することで流動性促進剤用化合物 (B 7) を得た。

GPC により重量平均分子量 (M w)、分散度 (M w / M n) を求めたところ、以下のような結果となった。

(B 7) : M w = 9 3 0、M w / M n = 1 . 0 1

【 化 4 9 】



30

40

【 0 1 9 3 】

[合成例 6] 流動性促進剤用重合体 (B 9) の合成

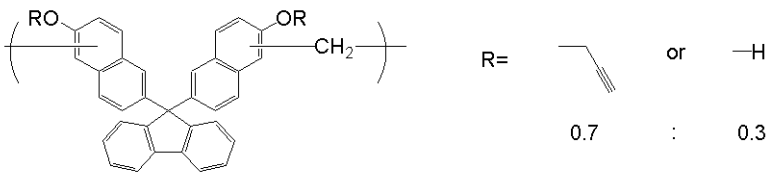
窒素雰囲気下、原材料群の化合物 (G 6) 4 4 . 7 g、炭酸カリウム 1 6 . 5 g、DMF 1 5 0 g を加え、内温 5 0 で均一分散液とした。修飾化剤 (H 1) 1 6 . 5 g をゆっくりと加え、内温 5 0 で 2 4 時間反応を行った。反応液にメチルイソブチルケトン 3 0 0 m l と純水 3 0 0 g を加え析出した塩を溶解させた後、分離した水層を除去した。さらに有機層を 3 % 硝酸水溶液 1 0 0 g および純水 1 0 0 g で 6 回洗浄を行った後、有機層を減圧乾固することで流動性促進剤用重合体 (B 9) を得た。

GPC により重量平均分子量 (M w)、分散度 (M w / M n) を求めたところ、以下のような結果となった。

50

(B 9) : $M_w = 2,500$ 、 $M_w / M_n = 3.10$

【化50】



【0194】

[合成例7] 流動性促進剤用重合体 (B 1 0) の合成

10

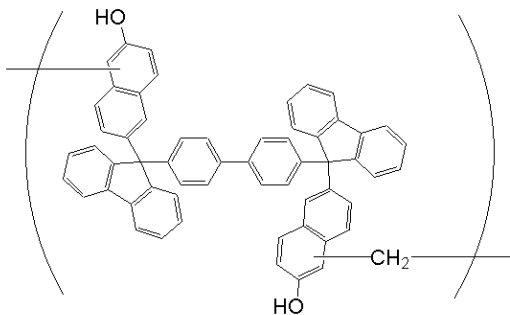
原材料群の化合物 (G 2) 10.0 g、1-メトキシ 2-プロパノール 30 ml を 200 ml の 3 つ口フラスコに秤量し、75 のオイルバス中で窒素雰囲気下で攪拌し、溶解させた。パラホルムアルデヒド 0.25 g を加え、20 質量% p-トルエンスルホン酸 1 水和物の 1-メトキシ 2-プロパノール溶液 2.5 g を滴下した。滴下終了後、オイルバスの温度を 85 に上げ、4 時間反応を行った。室温まで放冷後、メチルイソブチルケトン 100 ml で希釈し、不溶分をろ別して分液ロートに移しかえ、30 ml の超純水で分液水洗を 8 回繰り返した。有機層を減圧濃縮してポリマーを回収し、減圧乾燥することで流動性促進剤用重合体 (B 1 0) を得た。

GPC により重量平均分子量 (M_w)、分散度 (M_w / M_n) を求めたところ、以下のような結果となった。

20

(B 1 0) : $M_w = 4,920$ 、 $M_w / M_n = 1.75$

【化51】



30

【0195】

[合成例8] 流動性促進剤用重合体 (B 1 1) の合成

窒素雰囲気下、原材料群の重合体 (G 7) 8.00 g、炭酸カリウム 4.72 g に N-メチル-2-ピロリドン 40 g を加え、窒素雰囲気下、内温 50 で均一分散液とした。修飾化剤 (H 1) 4.04 g をゆっくりと滴下し、内温 50 で 24 時間反応を行った。反応液にメチルイソブチルケトン 150 g と純水 50 g を加え均一化させた後、分離した水層を除去した。さらに有機層を 3% 硝酸水溶液 50 g および純水 50 g で 6 回洗浄を行った後、有機層を減圧乾固した。残渣に THF 40 g を加え均一溶液とした後、メタノール 150 g で晶出した。沈降した結晶をろ過で分別し、メタノール 60 g で 2 回洗浄を行い回収した。回収した結晶を 70 で真空乾燥することで流動性促進剤用重合体 (B 1 1) を得た。

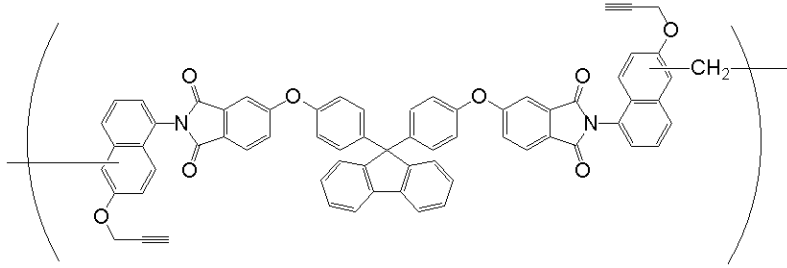
40

GPC により重量平均分子量 (M_w)、分散度 (M_w / M_n) を求めたところ、以下のような結果となった。

(B 1 1) : $M_w = 3,740$ 、 $M_w / M_n = 1.55$

50

【化 5 2】



10

【0196】

[比較合成例1] 比較流動性促進剤用重合体 (R1) の合成

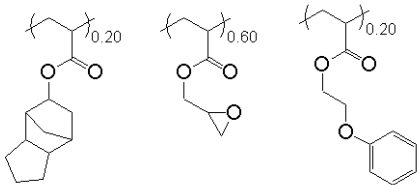
PGMEA 23.3 g を窒素雰囲気下 80 にて加熱撹拌した。これに、メタクリル酸グリシジル 25.8 g、アクリル酸 (2-フェノキシエチル) 12.0 g、アクリル酸トリシクロデカニル 12.9 g、PGMEA 46.7 g の混合物と、ジメチル 2,2-アゾビス (2-メチルプロピオネート) 4.45 g と PGMEA 46.7 g の混合物を、同時かつ別々に、2時間かけて添加した。さらに16時間加熱撹拌後、60 に冷却し、ヘプタン 200 g を添加後、室温に冷却し、2時間静置した。上層を分離除去、PGMEA 100 g を添加後、ヘプタンを減圧留去し、目的とする重合体 (R1) の PGMEA 溶液を得た。

20

GPCにより重量平均分子量 (Mw)、分散度 (Mw/Mn) を求めたところ、以下のような結果となった。

(R1) : Mw = 7,700、Mw/Mn = 1.90

【化 5 3】



30

【0197】

[比較合成例2] 比較流動性促進剤用化合物 (R3) の合成

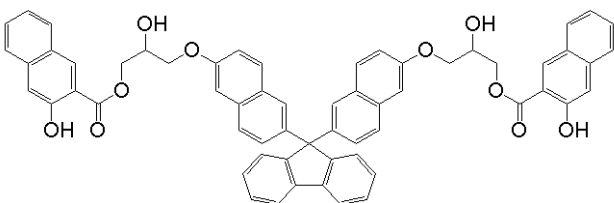
原材料群の化合物 (G8) 77.5 g、修飾化剤 (H4) 47.0 g、及び 2-メトキシ-1-プロパノール 600 g を窒素雰囲気下、内温 100 で均一溶液とした後、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 5.7 g を加え内温 120 で12時間撹拌した。室温まで冷却後、メチルイソブチルケトン 1,500 g を加え、有機層を純水 300 g で5回洗浄した。有機層を減圧固化し、化合物 (R3) を得た。

GPCにより重量平均分子量 (Mw)、分散度 (Mw/Mn) を求めたところ、以下のような結果となった。

40

(R3) : Mw = 960、Mw/Mn = 1.03であった。

【化 5 4】



50

【 0 1 9 8 】

[比較合成例 3] 比較流動性促進剤用化合物 (R 4) の合成

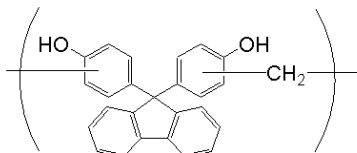
300 ml のフラスコに原材料群の化合物 (G 3) 200 g、37%ホルマリン水溶液 75 g、シュウ酸 5 g を加え、攪拌しながら 100 で 24 時間反応させた。反応後メチルイソブチルケトン 500 ml に溶解し、十分な水洗により触媒と金属不純物を除去し、溶媒を減圧除去し、150、2 mmHg まで減圧し、水分、未反応モノマーを除き化合物 (R 4) を得た。

GPC により重量平均分子量 (Mw)、分散度 (Mw / Mn) を求めたところ、以下のよう な結果となった。

(R 4) : Mw = 6,500、Mw / Mn = 5.20 であった。

10

【 化 5 5 】



【 0 1 9 9 】

[比較合成例 4] 比較流動性促進剤用化合物 (R 5) の合成

窒素雰囲気下、2-フェニルフェノール 15.6 g、9-アントラセンメタノール 19.1 g、ジビニルベンゼン 12.3 g、シクロペンチルメチルエーテル (CPME) 30 g およびジエチレングリコールジメチルエーテル 110 g を加え、室温で攪拌し均一分散させた。その後 1.14 g のトリフルオロスルホン酸をゆっくりと添加し、さらに 5 分間攪拌し均一溶液とした後、140 のオイルバス中で生成する水を反応系内から除去しながら 4 時間反応を行った。室温まで冷却し、250 g の CPME で希釈し分液漏斗に移し換え、超純水で 4 回洗浄後を行なった後、有機層を減圧乾固した。残渣に CPME 120 g を加え、ヘキサン 500 g でポリマーを晶出させた。晶出した結晶をろ過で分別、ヘキサン 200 g で 2 回洗浄を行い回収した。回収した結晶を 70 で真空乾燥することで (R 5) を得た。

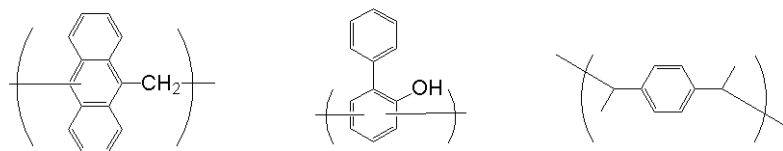
20

GPC により重量平均分子量 (Mw)、分散度 (Mw / Mn) を求めたところ、以下のよう な結果となった。

30

(R 5) : Mw = 1,960、Mw / Mn = 1.57 であった。

【 化 5 6 】



【 0 2 0 0 】

40

[ブレンド用ポリマー合成例 1] ブレンド用ポリマー (BP 1) の合成

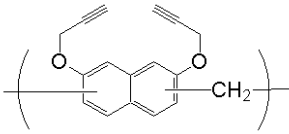
2,7-ジプロパルギルオキシナフタレン 78.8 g、37%ホルマリン溶液 21.6 g、及び 1,2-ジクロロエタン 250 g を窒素雰囲気下、液温 70 で均一溶液とした後、メタンスルホン酸 5 g をゆっくり加え、液温 80 で 12 時間攪拌した。室温まで冷却後、メチルイソブチルケトン 500 g を加え、有機層を純水 200 g で 5 回洗浄後、有機層を減圧乾固した。残渣に THF 300 ml を加え、ヘキサン 2,000 ml でポリマーを再沈させた。沈降したポリマーをろ過で分別し減圧乾燥して重合体 (BP 1) を得た。

GPC により重量平均分子量 (Mw)、分散度 (Mw / Mn) を求めたところ、以下のよう な結果となった。

50

(B P 1) : $M_w = 2,720$ 、 $M_w / M_n = 1.55$ であった。

【化57】



【0201】

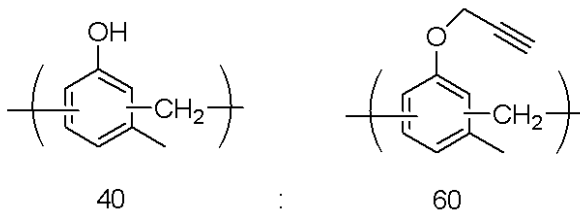
[ブレンド用ポリマー合成例2]ブレンド用ポリマー(BP2)の合成

窒素雰囲気下、クレゾールノボラック20.0g、炭酸カリウム27.6g、DMF 100gを加え、内温50で均一分散液とした。修飾化剤(H-1)11.9gをゆっくりと加え、内温50で24時間反応を行った。反応液にメチルイソブチルケトン300mlと純水300gを加え析出した塩を溶解させた後、分離した水層を除去した。さらに有機層を3%硝酸水溶液100gおよび純水100gで6回洗浄を行った後、有機層を減圧乾固することで樹脂(BP2)を得た。

GPCにより重量平均分子量(M_w)、分散度(M_w / M_n)を求めたところ、以下のような結果となった。

(B P 2) : $M_w = 8,500$ 、 $M_w / M_n = 3.46$

【化58】



【0202】

得られた流動性促進剤用化合物、重合体及びブレンド用ポリマーの構造と、重量平均分子量(M_w)および分散度(M_w / M_n)を表1~表3に示す。流動性促進剤用化合物(B1)には合成例の原料として用いた原材料群Gの(G1)、流動性促進剤用化合物(B3)には原材料群Gの(G2)、流動性促進剤用重合体(B8)には原材料群Gの(G6)、比較流動性促進剤用化合物(R2)には原材料群Gの(G8)を用いた。なお、本発明の流動性促進剤用化合物、重合体を表す一般式(I)~(III)における R^a 、 R^b は炭化水素基であり、ヘテロ原子を含有しない。そのため比較流動性促進剤用化合物のR2、R3は比較例として用いられる。

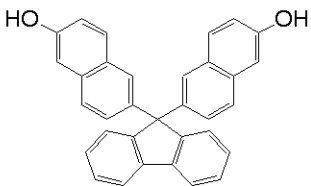
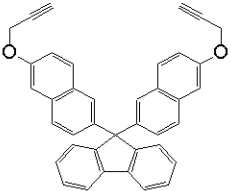
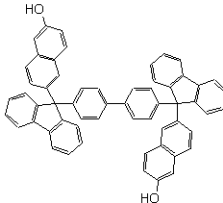
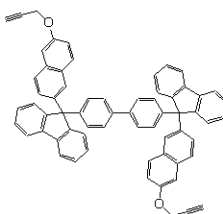
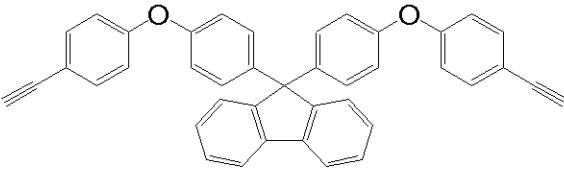
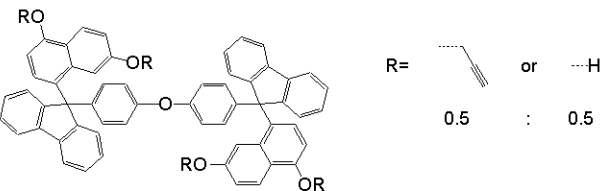


【0203】

20

40

50

【表 1】

	化合物または重合体	M _w	M _w /M _n
B 1		480	1.02
B 2		560	1.01
B 3		801	1.07
B 4		965	1.08
B 5		580	1.03
B 6	 R =  or  0.5 : 0.5	1050	1.02

10

20

30

40

【 0 2 0 4 】

50

【表 2】

	化合物または重合体	Mw	Mw / Mn
B 7		930	1.01
B 8		3700	2.82
B 9		2500	3.10
B 10		4920	1.75
B 11		3740	1.55

10

20

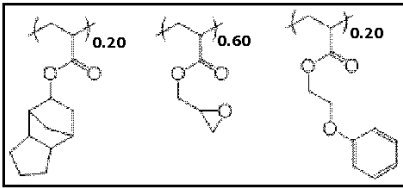
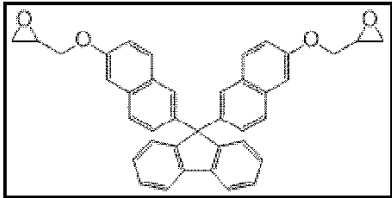
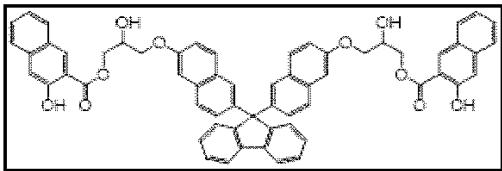
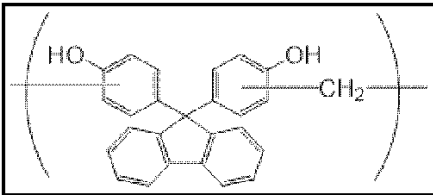
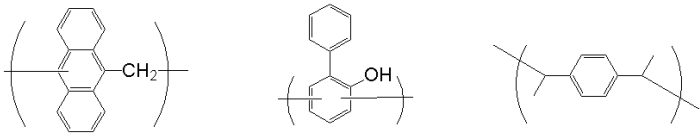
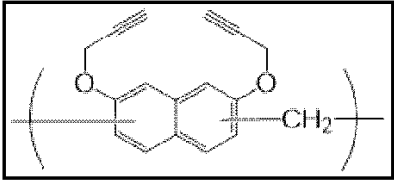
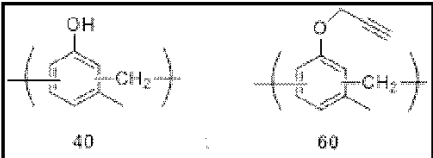
30

【 0 2 0 5 】

40

50

【表 3】

	化合物または重合体	Mw	Mw / Mn
R 1		7700	1.90
R 2		580	1.03
R 3		960	1.03
R 4		6500	5.20
R 5		1960	1.57
BP 1		2720	1.55
BP 2		8500	3.46

10

20

30

40

【0206】

〔(A) 金属酸化物ナノ粒子〕

金属酸化膜形成用組成物に用いた(A)金属酸化物ナノ粒子(A1)は、ZrO₂ nanoparticles (5 nm core, 915505, Sigma-Aldrich Corp)を用いた。

【0207】

〔(A) 比較用金属酸化物化合物〕

チタンテトラブトキシドテトラマー(東京化成工業(株)製)40gの1-ブタノール(BuOH)10g溶液に2,4-ジメチル-2,4-ヘキサジオール24gを添加し

50

、室温で30分攪拌した。この溶液を減圧下、50℃で濃縮した後、更に60℃まで加熱し、減圧下、留出物が出なくなるまで加熱を続けた。留出物が見られなくなったところで、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）200gを加え、50℃、減圧下でBuOHが留出しなくなるまで加熱し、チタン含有化合物A2のPGMEA溶液160g（化合物濃度25質量%）を得た。このもののポリスチレン換算分子量を測定したところ $M_w = 1,000$ であった。

（A2）は金属酸化物ナノ粒子ではないため、比較例に用いられる。

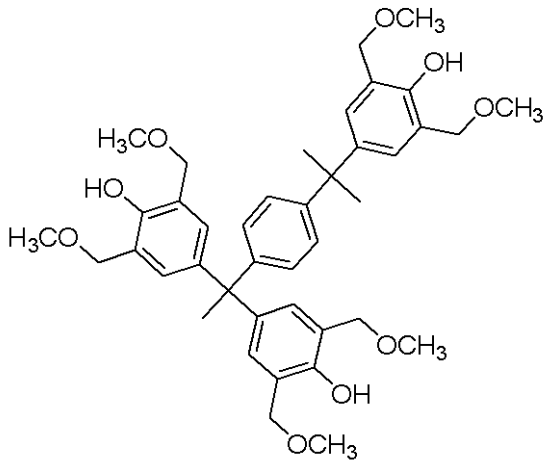
【0208】

〔（D）架橋剤〕

金属酸化膜形成用組成物に用いた（D）架橋剤を以下に示す。

10

【化59】



(D1)

20

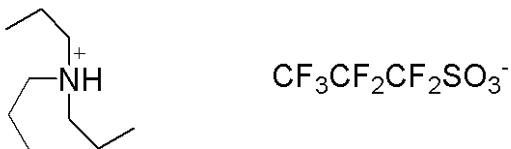
【0209】

〔（E）熱酸発生剤〕

金属酸化膜形成用組成物に用いた（E）熱酸発生剤を以下に示す。

30

【化60】



(E1)

40

【0210】

〔金属酸化膜形成用組成物UDL-1〕

金属酸化物ナノ粒子（A1）と流動性促進剤用化合物（B1）を、界面活性剤FC-4430（住友スリーエム（株）製）0.5質量%を含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）1350質量部に表4に示す割合で溶解させ、0.02μmのメンブレンフィルターで濾過することによって金属酸化膜形成用組成物（UDL-1）を調製した。

【0211】

〔金属酸化膜形成用組成物UDL-2～18及び、比較例UDL-1～11〕

各成分の種類及び含有量を表4に示す通りとした以外は、UDL-1と同様に操作し、各薬液を調整した。なお、表4中、「-」は該当する成分を使用しなかったことを示す。

50

酸発生剤（TAG）には上記式（E1）を使用、高沸点溶剤（F1）には1,6-ジアセトキシヘキサン：沸点260 を用いた。

【0212】

【表4】

金属酸化膜形成用 組成物	(A) 金属酸化物 ナノ粒子 (質量部)	(B) 化合物・ 重合体 (質量部)	(D) 架橋剤 (質量部)	(E) 熱酸 発生剤 (質量部)	(F) 高沸点 溶剤 (質量部)	(BP) ブレンド 用ポリマー (質量部)
UDL-1	A1 (50)	B1 (50)	-	-	-	-
UDL-2	A1 (50)	B2 (50)	-	-	-	-
UDL-3	A1 (50)	B3 (50)	-	-	-	-
UDL-4	A1 (50)	B4 (50)	-	-	-	-
UDL-5	A1 (50)	B5 (50)	-	-	-	-
UDL-6	A1 (50)	B6 (50)	-	-	-	-
UDL-7	A1 (50)	B7 (50)	-	-	-	-
UDL-8	A1 (50)	B8 (50)	-	-	-	-
UDL-9	A1 (50)	B9 (50)	-	-	-	-
UDL-10	A1 (50)	B10 (50)	-	-	-	-
UDL-11	A1 (50)	B11 (50)	-	-	-	-
UDL-12	A1 (50)	B2 (35) B8 (15)	-	-	-	-
UDL-13	A1 (90)	B1 (10)	-	-	-	-
UDL-14	A1 (10)	B1 (90)	-	-	-	-
UDL-15	A1 (70)	B1 (30)	-	-	-	-
UDL-16	A1 (30)	B1 (70)	-	-	-	-
UDL-17	A1 (50)	B1 (50)	D1 (10)	E1 (2)	F1 (50)	BP1 (50)
UDL-18	A1 (90)	B1 (10)	-	-	-	BP2 (30)
比較例UDL-1	A1 (100)	-	-	-	-	-
比較例UDL-2	-	B1 (100)	-	-	-	-
比較例UDL-3	A1 (50)	R1 (50)	-	-	-	-
比較例UDL-4	A1 (50)	R2 (50)	-	-	-	-
比較例UDL-5	A1 (50)	R3 (50)	-	-	-	-
比較例UDL-6	A1 (90)	R4 (10)	-	-	-	-
比較例UDL-7	A1 (90)	R5 (10)	-	-	-	-
比較例UDL-8	A1 (30)	-	-	-	-	BP1 (70)
比較例UDL-9	A1 (95)	B1 (5)	-	-	-	-
比較例UDL-10	A1 (5)	B1 (95)	-	-	-	-
比較例UDL-11	A2 (70)	B1 (30)	-	-	-	-

10

20

30

40

50

【0213】

[埋め込み特性評価（実施例1-1～1-18、比較例1-1～1-11）]

上記の金属酸化膜形成用組成物（UDL-1～18及び、比較例UDL-1～11）をそれぞれ、密集ライン&スペースパターン（ライン線幅40nm、ライン深さ120nm、隣り合う二つのラインの中心間の距離80nm）を有するSiO₂ウエハ-基板に塗布し、ホットプレートを用いて350で60秒間加熱し、膜厚100nmの金属酸化膜を形成した。同様に大気中で350で60秒間加熱し、さらに酸素濃度が0.2%以下に管理された窒素気流下450で60秒間ベークし金属酸化膜を形成した。使用した基板は図3（Q）（俯瞰図）及び（R）（断面図）に示すような密集ライン&スペースパターンを有する下地基板9（SiO₂ウエハ-基板）である。得られた各ウエハ-基板の断面形状を、（株）日立製作所製電子顕微鏡（S-4700）を用いて観察し、ライン間を充填した金属酸化膜内部にポイド（空隙）が存在していないかを確認した。結果を表5に示す。埋め込み特性に劣る金属酸化膜形成用組成物を用いた場合は、本評価において、ラ

イン間を充填した金属酸化膜内部にポイドが発生する。埋め込み特性が良好な金属酸化膜形成用組成物を用いた場合は、本評価において、図3(S)に示されるように密集ライン&スペースパターンを有する下地基板9のライン間を充填した金属酸化膜内部にポイドのない金属酸化膜10が充填される。

【0214】

【表5】

	金属酸化膜形成用組成物	ベーク温度	ポイドの有無 350℃ベーク	ポイドの有無 450℃ベーク
実施例1-1	UDL-1	350℃×60秒	無し	無し
実施例1-2	UDL-2	350℃×60秒	無し	無し
実施例1-3	UDL-3	350℃×60秒	無し	無し
実施例1-4	UDL-4	350℃×60秒	無し	無し
実施例1-5	UDL-5	350℃×60秒	無し	無し
実施例1-6	UDL-6	350℃×60秒	無し	無し
実施例1-7	UDL-7	350℃×60秒	無し	無し
実施例1-8	UDL-8	350℃×60秒	無し	無し
実施例1-9	UDL-9	350℃×60秒	無し	無し
実施例1-10	UDL-10	350℃×60秒	無し	無し
実施例1-11	UDL-11	350℃×60秒	無し	無し
実施例1-12	UDL-12	350℃×60秒	無し	無し
実施例1-13	UDL-13	350℃×60秒	無し	無し
実施例1-14	UDL-14	350℃×60秒	無し	無し
実施例1-15	UDL-15	350℃×60秒	無し	無し
実施例1-16	UDL-16	350℃×60秒	無し	無し
実施例1-17	UDL-17	350℃×60秒	無し	無し
実施例1-18	UDL-18	350℃×60秒	無し	無し
比較例1-1	比較例UDL-1	350℃×60秒	有り	有り
比較例1-2	比較例UDL-2	350℃×60秒	無し	無し
比較例1-3	比較例UDL-3	350℃×60秒	有り	有り
比較例1-4	比較例UDL-4	350℃×60秒	無し	有り
比較例1-5	比較例UDL-5	350℃×60秒	無し	有り
比較例1-6	比較例UDL-6	350℃×60秒	有り	有り
比較例1-7	比較例UDL-7	350℃×60秒	有り	有り
比較例1-8	比較例UDL-8	350℃×60秒	無し	有り
比較例1-9	比較例UDL-9	350℃×60秒	有り	有り
比較例1-10	比較例UDL-10	350℃×60秒	無し	無し
比較例1-11	比較例UDL-11	350℃×60秒	有り	有り

10

20

30

40

【0215】

表5に示されるように、本発明の金属酸化膜形成用組成物(UDL-1~18)を使用した実施例1-1~1-18では、ポイドを発生することなく、密集ライン&スペースパターンを充填することが可能であり、良好な埋め込み特性を有することが確認できた。金属酸化ナノ粒子と流動性促進剤の重量割合が本発明の範囲外である比較例1-1および比較例1-9では、熱流動性が低いため、350℃ベーク時点でポイドが観察された。一方で本発明の金属酸化膜形成用組成物では、熱流動性に優れた流動性促進剤用化合物又は重合体を最適含むため、埋め込み性に優れた金属酸化膜を形成することに成功している。比較例1-3においては、カルド構造を有しない流動性促進用重合体(R1)の耐熱性が不足しているため、350℃ベーク時点でポイドが発生していると推察される。また、

50

比較例 1 - 4 ~ 1 - 5 においては、流動性促進剤用化合物の流動性は問題ないが、用いられた R 2 及び R 3 が本発明の流動性促進剤用化合物の R^a に相当する箇所ヘテロ原子を含有しているために、耐熱性が不足しているため 450 ベークによりポイドが発生していると推察される。本発明の流動性促進剤（熱流動性促進剤）を含まずに、金属酸化物ナノ粒子とブレンド用ポリマー（B P 1）を組み合わせた比較例 1 - 8 においても、同様の理由により 450 ベークでポイドが発生していると推察される。金属酸化物ナノ粒子と流動性促進剤の重量割合が 90 / 10 の組成物を比較すると、比較例 1 - 7 は 350 ベーク時点でポイドが発生していることが観察されたが、本発明の実施例 1 - 13 は 350 ベーク及び 450 ベーク時点で良好な埋め込み特性を示した。これは、本発明の金属酸化膜形成用組成物に用いている流動性促進剤用化合物又は重合体の構造がカルド構造を有しており、良好な熱流動性を示すことが影響していると推察する。一方、比較例 1 - 6 は、カルド構造を有する重合体 R 4 を用いているが、分子量が大きく熱流動性が不十分であるため、350 ベーク時点でポイドが発生したと推察される。金属酸化物ナノ粒子ではなく、金属酸化物化合物（A 2）を用いた比較例 1 - 11 では、ポイドと基板からの剥がれが観察された。これは、金属酸化物化合物の耐熱性が乏しく、350 ベーク時の熱収縮が大きいと推察される。

10

【 0 2 1 6 】

[平坦化特性評価（実施例 2 - 1 ~ 2 - 18、比較例 2 - 1 ~ 2 - 11）]

上記の金属酸化膜形成用組成物（U D L - 1 ~ 18 及び、比較例 U D L - 1 ~ 11）をそれぞれ、密集ライン & スペースパターン（ライン線幅 40 nm、ライン深さ 120 nm、隣り合う二つのラインの中心間の距離 80 nm）を有する SiO₂ ウエハー基板上に塗布し、ホットプレートを用いて 350 で 60 秒間加熱し、膜厚 100 nm の金属酸化膜を形成した。使用した基板は図 4（T）（断面図）に示すような密集ライン & スペースパターンを有する下地基板 11（SiO₂ ウエハー基板）である。金属酸化膜 12 を充填膜として形成する得られた各ウエハー基板の断面形状を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察し、ラインパターン密集部分と非ラインパターン形成部分の充填膜の段差（図 4（U）中の Delta 12）を、（株）日立製作所製電子顕微鏡（S - 4700）を用いて観察した。結果を表 6 に示す。本評価において、段差が小さいほど、平坦化特性が良好であるといえる。

20

【 0 2 1 7 】

30

40

50

【表 6】

	金属酸化膜形成用 組成物	ベーク温度	段差 (nm) 350°Cベーク
実施例 2-1	UDL-1	350°C×60 秒	50
実施例 2-2	UDL-2	350°C×60 秒	50
実施例 2-3	UDL-3	350°C×60 秒	60
実施例 2-4	UDL-4	350°C×60 秒	55
実施例 2-5	UDL-5	350°C×60 秒	45
実施例 2-6	UDL-6	350°C×60 秒	55
実施例 2-7	UDL-7	350°C×60 秒	60
実施例 2-8	UDL-8	350°C×60 秒	60
実施例 2-9	UDL-9	350°C×60 秒	55
実施例 2-10	UDL-10	350°C×60 秒	65
実施例 2-11	UDL-11	350°C×60 秒	65
実施例 2-12	UDL-12	350°C×60 秒	55
実施例 2-13	UDL-13	350°C×60 秒	70
実施例 2-14	UDL-14	350°C×60 秒	40
実施例 2-15	UDL-15	350°C×60 秒	55
実施例 2-16	UDL-16	350°C×60 秒	45
実施例 2-17	UDL-17	350°C×60 秒	45
実施例 2-18	UDL-18	350°C×60 秒	40
比較例 2-1	比較例 UDL-1	350°C×60 秒	90
比較例 2-2	比較例 UDL-2	350°C×60 秒	40
比較例 2-3	比較例 UDL-3	350°C×60 秒	80
比較例 2-4	比較例 UDL-4	350°C×60 秒	65
比較例 2-5	比較例 UDL-5	350°C×60 秒	60
比較例 2-6	比較例 UDL-6	350°C×60 秒	85
比較例 2-7	比較例 UDL-7	350°C×60 秒	85
比較例 2-8	比較例 UDL-8	350°C×60 秒	40
比較例 2-9	比較例 UDL-9	350°C×60 秒	85
比較例 2-10	比較例 UDL-10	350°C×60 秒	40
比較例 2-11	比較例 UDL-11	350°C×60 秒	剥がれあり

10

20

30

40

50

【0218】

表 6 に示されるように、金属酸化物ナノ粒子と流動性促進剤の重量割合が 50 / 50 の組成物を比較すると、本発明の金属酸化膜形成用組成物を使用した実施例 2-1 ~ 2-12 は、カルド構造を持たない流動性促進用重合体を用いた比較例 2-3 に比べて、ラインパターン密集部分と非ラインパターン形成部分の充填膜の段差が小さく、平坦化特性に優れることが確認された。同様に、金属酸化物ナノ粒子と流動性促進剤の重量割合が 90 / 10 の組成物を比較すると、実施例 2-13 は、カルド構造を持たない流動性促進用重合体を用いた比較例 2-7 に比べて、ラインパターン密集部分と非ラインパターン形成部分の充填膜の段差が小さく、平坦化特性に優れることが確認された。これは、本発明の金属酸化膜形成用組成物に用いている流動性促進剤用化合物又は重合体の構造が、耐熱性に優れたカルド構造を有しており良好な熱流動性を示すこと、また反応性に優れた水酸基又はプロパルギルオキシ基などを最適含量含むため、ベーク時の熱収縮が小さい硬化膜を形成できることが影響していると推察する。比較例 2-4、2-5 においても、カルド構造を有する流動性促進化合物を含むため、平坦性は良好であった。一方、比較例 2-6 はカルド構造を有する重合体 R4 を用いているが、分子量が大きく熱流動性が不十分であるため、

平坦性が不足していると推察される。高沸点溶剤及び/またはブレンド用ポリマーを添加した実施例 2 - 17 ~ 2 - 18 においては、高沸点溶媒及び/またはブレンド用ポリマーを添加することにより平坦化特性が更に改善していることがわかる。また、水酸基とプロパルギルオキシ基をより好ましい範囲で併せ持つ流動性促進剤を用いた実施例 2 - 9 では、水酸基のみを持つ流動性促進剤を用いた実施例 2 - 8 よりも平坦化特性が改善していることがわかる。これは、流動性に寄与するプロパルギルオキシ基と、密着性及び耐熱特性に寄与する水酸基の均衡が最適であり、熱流動性と熱収縮耐性に優れた膜を形成できたためと推察される。金属酸化物ナノ粒子と流動性促進剤の重量割合が 95 / 5 の比較例 2 - 9 は、金属酸化物ナノ粒子単独（比較例 2 - 1）からの平坦化特性の改善が小さく、流動性促進剤の熱流動性効果を発揮するには、流動性促進剤の重量割合が 10 以上であることが必須であると言える。

10

【0219】

[CF₄ガスでのエッチング耐性評価（実施例 3 - 1 ~ 3 - 18、比較例 3 - 1 ~ 3 - 11）]

上記で調製した金属酸化膜形成用組成物（UDL - 1 ~ 18、比較UDL - 1 ~ 11）をシリコン基板上に塗布し、大気中、350 で60秒間ベークして100nmの塗布膜を形成し、膜厚 a を測定した。次いで、東京エレクトロン製エッチング装置 Telius を用いた下記条件でCF₄ガスでのエッチングを1分間行い、膜厚 b を測定した。1分間にエッチングされる膜厚（膜厚 b - 膜厚 a）をエッチング耐性として算出し、BとAの膜厚差が60nm未満の場合を「A」（極めて良好）、60nm以上70nm未満の場合を「B」（良好）、70nm以上の場合を「C」（不良）とした。結果を表7に示す。

20

【0220】

CF₄ガスでのドライエッチング条件

チャンバー圧力：100mT

RFパワー（上部）：500W

RFパワー（下部）：400W

CF₄ガス流量：300sccm

時間：60sec

【0221】

30

40

50

【表 7】

	金属酸化膜形成用組成物	ベーク温度	GF ₄ エッチング耐性
実施例 3-1	UDL-1	350℃×60 秒	A
実施例 3-2	UDL-2	350℃×60 秒	A
実施例 3-3	UDL-3	350℃×60 秒	A
実施例 3-4	UDL-4	350℃×60 秒	A
実施例 3-5	UDL-5	350℃×60 秒	A
実施例 3-6	UDL-6	350℃×60 秒	A
実施例 3-7	UDL-7	350℃×60 秒	A
実施例 3-8	UDL-8	350℃×60 秒	A
実施例 3-9	UDL-9	350℃×60 秒	A
実施例 3-10	UDL-10	350℃×60 秒	A
実施例 3-11	UDL-11	350℃×60 秒	A
実施例 3-12	UDL-12	350℃×60 秒	A
実施例 3-13	UDL-13	350℃×60 秒	A
実施例 3-14	UDL-14	350℃×60 秒	B
実施例 3-15	UDL-15	350℃×60 秒	A
実施例 3-16	UDL-16	350℃×60 秒	B
実施例 3-17	UDL-17	350℃×60 秒	A
実施例 3-18	UDL-18	350℃×60 秒	A
比較例 3-1	比較例 UDL-1	350℃×60 秒	A
比較例 3-2	比較例 UDL-2	350℃×60 秒	C
比較例 3-3	比較例 UDL-3	350℃×60 秒	C
比較例 3-4	比較例 UDL-4	350℃×60 秒	C
比較例 3-5	比較例 UDL-5	350℃×60 秒	C
比較例 3-6	比較例 UDL-6	350℃×60 秒	A
比較例 3-7	比較例 UDL-7	350℃×60 秒	A
比較例 3-8	比較例 UDL-8	350℃×60 秒	C
比較例 3-9	比較例 UDL-9	350℃×60 秒	A
比較例 3-10	比較例 UDL-10	350℃×60 秒	C
比較例 3-11	比較例 UDL-11	350℃×60 秒	A

10

20

30

【0222】

表 7 に示されるように、金属酸化物ナノ粒子と流動性促進剤の重量割合が 50 / 50 の組成物を比較すると、本発明の金属酸化膜形成用組成物を使用した実施例 3 - 1 ~ 3 - 12 は、比較例 3 - 3 ~ 3 - 5 に比べて、CF₄系ガスに対するエッチング耐性に優れることが確認された。一方、金属酸化物ナノ粒子とブレンド用ポリマー（BP1）を組み合わせた比較例 3 - 8 においては、ドライエッチング耐性に優れる本発明の熱流動性促進剤を含まないため、エッチング耐性の不足が観察された。また、金属酸化物ナノ粒子と流動性促進剤の重量割合が 5 / 95 の比較例 3 - 10 に対して、重量割合が 10 / 90 の実施例 3 - 14 は明確なエッチング耐性の改善が見られており、ドライエッチング耐性に特徴を出すには金属酸化物ナノ粒子の重量割合が 10 以上であることが好ましいと推察される。これらの結果は、本発明の金属酸化膜形成用組成物に用いている流動性促進剤用化合物又は重合体の構造が、剛直なカルド構造を有しており、また反応性に優れた水酸基又はプロパルギルオキシ基などを持つため、緻密な硬化膜を形成できることが影響していると推察する。上記埋め込み特性と平坦化特性の評価結果を踏まえると、本発明の金属酸化膜形成用組成物は従来の塗布型有機下層膜材料に近い埋め込み特性 / 平坦化特性を備え、かつ従

40

50

来の塗布型有機下層膜材料に対して極めて優れたドライエッチング耐性を示す材料であることがわかる。つまり、本発明の金属酸化膜形成用組成物では、金属酸化物ナノ粒子と流動性促進剤の重量割合を10/90～90/10の範囲で調整することにより、優れた埋め込み特性/平坦化特性とエッチング耐性を併せ持つ金属酸化膜形成用組成物を提供することが可能であり、埋め込み特性/平坦化特性に特徴を出したい場合は、金属酸化物ナノ粒子と流動性促進剤の重量割合を「流動性促進剤>金属酸化物ナノ粒子」とすればよく、エッチング耐性に特徴を出したい場合は、「流動性促進剤<金属酸化物ナノ粒子」とすればよい。また、より高度に埋め込み/平坦化特性とドライエッチング耐性を発揮させたい場合は、金属酸化物ナノ粒子と流動性促進剤の重量割合を30/70～70/30の範囲で調整することが好ましいと言える。

10

【0223】

[パターン形成方法(実施例4-1～4-18、比較例4-1～4-11)]

上記の金属酸化膜形成用組成物(UDL-1～18、比較UDL-1～11)を、それぞれ、トレンチパターン(トレンチ幅10 μ m、トレンチ深さ0.10 μ m)を有するSiO₂ウエハー基板に塗布し、大気中、350で60秒焼成し、膜厚100nmの有機膜を形成した。その上にCVD-SiONハードマスクを形成し、更に有機反射防止膜材料(ARC-29A:日産化学社製)を塗布して210で60秒間ベークして膜厚80nmの有機反射防止膜を形成し、その上にレジスト上層膜材料のArF用単層レジストを塗布し、105で60秒間ベークして膜厚100nmのフォトレジスト膜を形成した。フォトレジスト膜上に液浸保護膜材料(TC-1)を塗布し90で60秒間ベークし

20

膜厚50nmの保護膜を形成した。

【0224】

レジスト上層膜材料(ArF用単層レジスト)としては、ポリマー(RP1)、酸発生剤(PAG1)、塩基性化合物(Amine1)を、界面活性剤FC-4430(住友スリーエム(株)製)0.1質量%を含む溶媒中に表8の割合で溶解させ、0.1 μ mのフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによって調製した。

【0225】

【表8】

	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基性化合物 (質量部)	溶媒 (質量部)
ArF用 単層レジスト	RP1 (100)	PAG1 (6.6)	Amine1 (0.8)	PGMEA (2500)

30

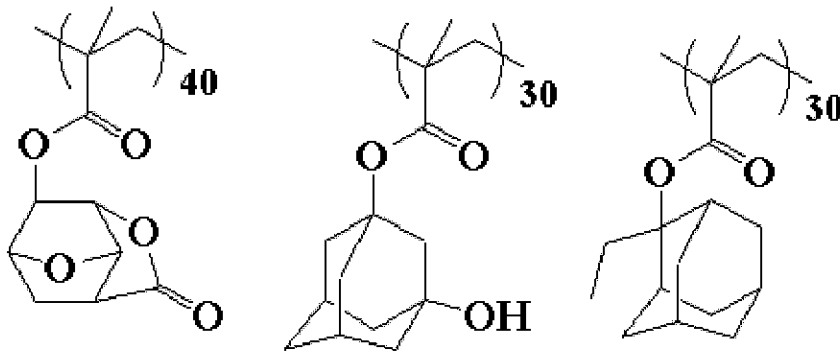
【0226】

レジスト上層膜材料(ArF用単層レジスト)に用いたポリマー(RP1)、酸発生剤(PAG1)、及び塩基性化合物(Amine1)を以下に示す。

40

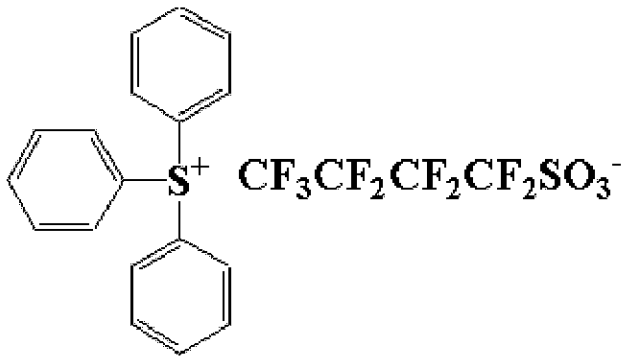
50

【化 6 1】

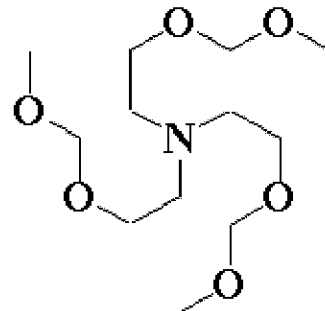


10

RP1
Mw7,800



PAG1



20

Amine1

30

【0227】

液浸保護膜材料（TC-1）としては、保護膜ポリマー（PP1）を有機溶剤中に表9の割合で溶解させ、0.1 μmのフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによって調製した。

【0228】

【表9】

	ポリマー (質量部)	有機溶剤 (質量部)
TC-1	PP1 (100)	ジイソアミルエーテル (2700) 2-メチルー1-ブタノール (270)

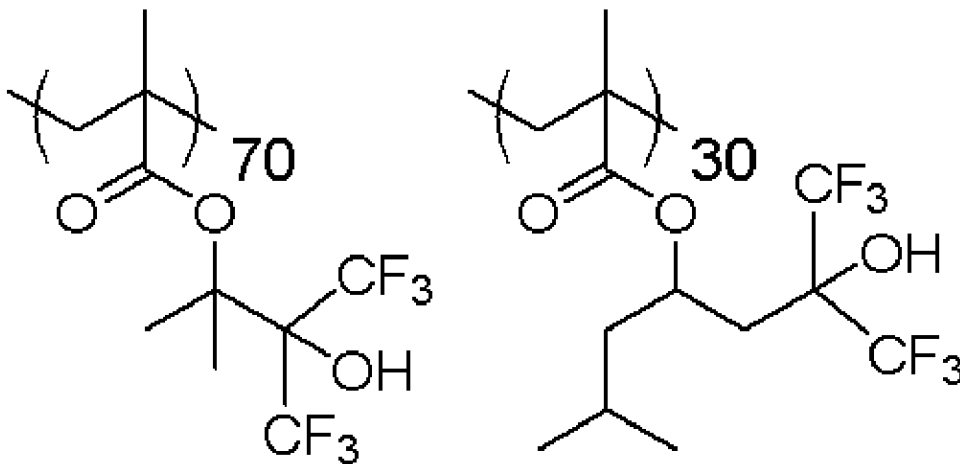
40

【0229】

液浸保護膜材料（TC-1）に用いたポリマー（PP1）を以下に示す。

50

【化 6 2】



10

PP1
Mw8,800

20

【0230】

次いで、ArF液浸露光装置（（株）ニコン製；NSR-S610C，NA1.30、0.98/0.65、35度ダイポールの偏光照明、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、55nm1:1のポジ型のラインアンドスペースパターン（レジストパターン）を得た。

【0231】

次いで、東京エレクトロン製エッチング装置Teliusを用いてドライエッチングによりレジストパターンをマスクにして有機反射防止膜とCVD-SiONハードマスクをエッチング加工してハードマスクパターンを形成し、得られたハードマスクパターンをマスクにして金属酸化膜をエッチングして金属酸化膜パターンを形成し、得られた金属酸化膜パターンをマスクにしてSiO₂膜のエッチング加工を行った。エッチング条件は下記に示すとおりである。

30

【0232】

レジストパターンのSiONハードマスクへの転写条件。

チャンバー圧力：50mT
RFパワー（上部）：500W
RFパワー（下部）：300W
CF₄ガス流量：150sccm
CHF₃ガス流量：50sccm
時間：20sec

40

【0233】

SiONハードマスクパターンの金属酸化膜への転写条件。

チャンバー圧力：15mT
RFパワー（上部）：300W
RFパワー（下部）：50W
O₂ガス流量：30sccm
N₂ガス流量：270sccm
時間：300sec

50

【 0 2 3 4 】

金属酸化膜パターンのSiO₂膜への転写条件。

チャンバー圧力：10mT

RFパワー（上部）：100W

RFパワー（下部）：800W

CF₄ガス流量：25sccm

CHF₃ガス流量：15sccm

O₂ガス流量：5sccm

時間：200sec

【 0 2 3 5 】

パターン断面を（株）日立製作所製電子顕微鏡（S-4700）にて観察した結果を表10に示す。

【 0 2 3 6 】

【 表 1 0 】

	金属酸化膜形成用組成物	バーク温度	基板転写エッチング後パターン形状
実施例4-1	UDL-1	350℃×60秒	垂直形状
実施例4-2	UDL-2	350℃×60秒	垂直形状
実施例4-3	UDL-3	350℃×60秒	垂直形状
実施例4-4	UDL-4	350℃×60秒	垂直形状
実施例4-5	UDL-5	350℃×60秒	垂直形状
実施例4-6	UDL-6	350℃×60秒	垂直形状
実施例4-7	UDL-7	350℃×60秒	垂直形状
実施例4-8	UDL-8	350℃×60秒	垂直形状
実施例4-9	UDL-9	350℃×60秒	垂直形状
実施例4-10	UDL-10	350℃×60秒	垂直形状
実施例4-11	UDL-11	350℃×60秒	垂直形状
実施例4-12	UDL-12	350℃×60秒	垂直形状
実施例4-13	UDL-13	350℃×60秒	垂直形状
実施例4-14	UDL-14	350℃×60秒	垂直形状
実施例4-15	UDL-15	350℃×60秒	垂直形状
実施例4-16	UDL-16	350℃×60秒	垂直形状
実施例4-17	UDL-17	350℃×60秒	垂直形状
実施例4-18	UDL-18	350℃×60秒	垂直形状
比較例4-1	比較例UDL-1	350℃×60秒	パターン倒れ有り
比較例4-2	比較例UDL-2	350℃×60秒	パターンヨレあり
比較例4-3	比較例UDL-3	350℃×60秒	パターン倒れ有り
比較例4-4	比較例UDL-4	350℃×60秒	パターンヨレあり
比較例4-5	比較例UDL-5	350℃×60秒	パターンヨレあり
比較例4-6	比較例UDL-6	350℃×60秒	パターン倒れ有り
比較例4-7	比較例UDL-7	350℃×60秒	パターン倒れ有り
比較例4-8	比較例UDL-8	350℃×60秒	パターンヨレあり
比較例4-9	比較例UDL-9	350℃×60秒	パターン倒れ有り
比較例4-10	比較例UDL-10	350℃×60秒	パターンヨレあり
比較例4-11	比較例UDL-11	350℃×60秒	パターン倒れ有り

【 0 2 3 7 】

表10に示されるように、本発明の金属酸化膜形成用組成物（UDL-1～18）を使

10

20

30

40

50

用した実施例 4 - 1 ~ 4 - 18 では、いずれの場合もレジスト上層膜パターンが最終的に基板まで良好に転写されており、本発明の金属酸化膜形成用組成物は多層レジスト法による微細加工に好適に用いられることが確認された。一方で、埋め込み特性評価、及び平坦化特性評価において性能の不足が確認された比較例 4 - 1、4 - 3、4 - 6、4 - 7、4 - 9、4 - 11 はパターン加工時にパターン倒れが発生し、最終的に良好なパターンを得ることができなかった。また、埋め込み特性、平坦化特性評価は問題ないが、ドライエッチング耐性評価において性能の不足が確認された比較例 4 - 2、4 - 4、4 - 5、4 - 8、4 - 10 はパターン加工時にパターン形状のヨレが派生し、最終的に良好なパターンを得ることができなかった。

【0238】

[SOCパターン反転方法(実施例5-1~5-18、比較例5-1~5-12)]

300nmのSiO₂膜が形成されているシリコンウエハー基板上にレジスト下層膜として塗布型有機下層膜材料(SOC-1)を塗布し、350℃で60秒間ベークして膜厚80nmのレジスト下層膜を形成し、その上にケイ素原子含有レジスト中間層材料(SOG-1)を塗布して220℃で60秒間ベークして膜厚35nmのレジスト中間層膜を形成し、その上にレジスト上層膜材料のArF用単層レジストを塗布し、105℃で60秒間ベークして膜厚100nmのフォトレジスト膜を形成した。フォトレジスト膜上に液浸保護膜材料(TC-1)を塗布し90℃で60秒間ベークし膜厚50nmの保護膜を形成した。

【0239】

レジスト上層膜材料(ArF用単層レジスト)、フォトレジスト膜上に液浸保護膜材料(TC-1)は上記パターン形成方法(実施例4)と同じ材料を用いた。

【0240】

塗布型有機下層膜材料(SOC-1)としては、レジスト下層膜用ポリマー(SOP1)で示されるポリマーを、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1-1に示す割合で溶解させ、孔径0.2μmのフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによって、塗布型有機下層膜材料(SOC-1)を調製した。

【0241】

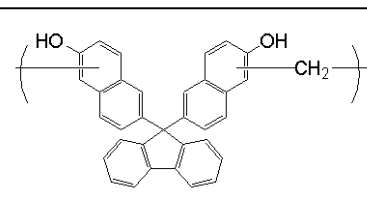
【表1-1】

	ポリマー (質量部)	有機溶剤 (質量部)
SOC-1	SOP1 (5)	プロピレングリコールモノエチルエーテル (95)

【0242】

用いたレジスト下層膜用ポリマー(SOP1)の構造式を表1-2に示す。

【表1-2】

化合物または重合体	Mw	Mw / Mn
 <p>(SOP1)</p>	3700	2.82

【0243】

ケイ素原子含有レジスト中間層材料（SOG-1）としてはArF珪素含有中間膜ポリマー（SiP1）で示されるポリマー、及び架橋触媒（CAT1）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13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、ケイ素原子含有レジスト中間層材料（SOG-1）を調製した。

【0244】

【表13】

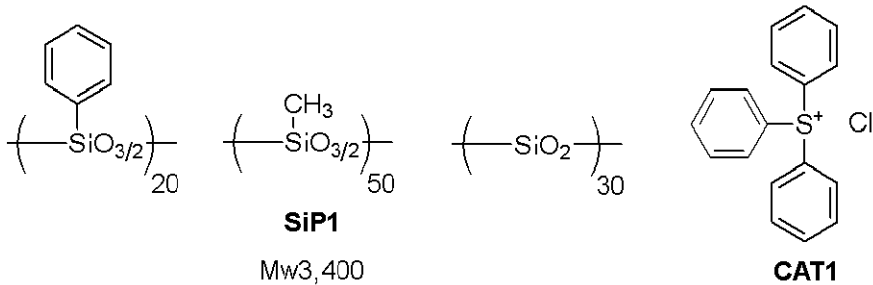
	ポリマー (質量部)	架橋触媒 (質量部)	有機溶剤 (質量部)
SOG-1	SiP1 (100)	CAT1 (1)	プロピレングリコールモノエチルエーテル (4000)

10

【0245】

用いたArF珪素含有中間膜ポリマー（SiP1）、架橋触媒（CAT1）の構造式を以下に示す。

【化63】



20

【0246】

次いで、ArF液浸露光装置（（株）ニコン製；NSR-S610C，NA1.30、0.98/0.65、35度ダイポルス偏光照明、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、55nm1:1のポジ型のラインアンドスペースパターンを得た。

30

【0247】

次いで、東京エレクトロン製エッチング装置Teliusを用いてドライエッチングによりレジストパターンをマスクにしてケイ素原子含有レジスト中間層材料（SOG-1）をエッチング加工してハードマスクパターンを形成し、得られたハードマスクパターンをマスクにしてレジスト下層膜（SOC-1）をエッチングしてSOC-1膜パターンを形成した。エッチング条件は下記に示すとおりである。

40

【0248】

レジスト上層膜パターンのSOG-1膜への転写条件。

チャンバー圧力：50mT
 RFパワー（上部）：500W
 RFパワー（下部）：300W
 CF₄ガス流量：150sccm
 CHF₃ガス流量：50sccm
 時間：20sec

【0249】

SOG-1膜パターンのSOC-1膜への転写条件。

50

チャンバー圧力：10 mT
 RFパワー（上部）：1,000 W
 RFパワー（下部）：300 W
 CO₂ガス流量：150 sccm
 COガス流量：50 sccm
 N₂ガス流量：50 sccm
 H₂ガス流量：150 sccm
 時間：60 sec

【0250】

次いで、得られたSOC-1膜パターン上に、上記の金属酸化膜形成用組成物（UDL-1～18、比較UDL-1～11）を塗布し、大気中、350℃で60秒焼成し、膜厚100nmの金属酸化膜を形成した。その後、SOC-1膜パターンを覆う金属酸化膜をエッチングしてSOC-1膜パターンの上面を露出させた。上面が露出したSOC-1膜パターン表面に残るSOG-1膜をエッチングで除去し、次いで露出したSOC-1をエッチングで除去し、金属酸化膜に上記パターンを反転させ、得られた金属酸化膜パターンをマスクにしてSiO₂膜のエッチング加工を行った。比較例として、金属酸化膜形成用組成物を使わずにSOC-1膜パターンをマスクにして、SiO₂膜のエッチングについても行った（比較例5-12）。エッチング条件は下記に示すとおりである。

【0251】

金属酸化膜のエッチングバック（SOC-1膜パターンの露出）条件。 20

チャンバー圧力：15 mT
 RFパワー（上部）：300 W
 RFパワー（下部）：50 W
 O₂ガス流量：30 sccm
 N₂ガス流量：270 sccm
 時間：60 sec

【0252】

SOC-1膜パターン上に残るSOG-1膜の除去。

チャンバー圧力：50 mT
 RFパワー（上部）：500 W
 RFパワー（下部）：300 W
 CF₄ガス流量：150 sccm
 CHF₃ガス流量：50 sccm
 時間：15 sec

30

【0253】

SOC-1膜パターンの除去。

チャンバー圧力：10 mT
 RFパワー（上部）：1,000 W
 RFパワー（下部）：300 W
 CO₂ガス流量：150 sccm
 COガス流量：50 sccm
 N₂ガス流量：50 sccm
 H₂ガス流量：150 sccm
 時間：60 sec

40

【0254】

金属酸化膜パターンのSiO₂膜への転写条件。

チャンバー圧力：10 mT
 RFパワー（上部）：100 W
 RFパワー（下部）：800 W
 CF₄ガス流量：25 sccm

50

CH₃F₃ ガス流量 : 15 sccm

O₂ ガス流量 : 5 sccm

時間 : 200 sec

【0255】

比較例 5 - 12 : SOC - 1 膜パターンの SiO₂ 膜への転写条件。

チャンバー圧力 : 10 mT

RF パワー (上部) : 100 W

RF パワー (下部) : 800 W

CF₄ ガス流量 : 25 sccm

CH₃F₃ ガス流量 : 15 sccm

O₂ ガス流量 : 5 sccm

時間 : 200 sec

10

【0256】

パターン断面を (株) 日立製作所製電子顕微鏡 (S - 4700) にて観察した結果を表 14 に示す。

【0257】

20

30

40

50

【表 1 4】

	金属酸化膜形成用組成物	ベーク温度	SOCパターン反転後パターン形状
実施例 5-1	UDL-1	350℃×60 秒	垂直形状
実施例 5-2	UDL-2	350℃×60 秒	垂直形状
実施例 5-3	UDL-3	350℃×60 秒	垂直形状
実施例 5-4	UDL-4	350℃×60 秒	垂直形状
実施例 5-5	UDL-5	350℃×60 秒	垂直形状
実施例 5-6	UDL-6	350℃×60 秒	垂直形状
実施例 5-7	UDL-7	350℃×60 秒	垂直形状
実施例 5-8	UDL-8	350℃×60 秒	垂直形状
実施例 5-9	UDL-9	350℃×60 秒	垂直形状
実施例 5-10	UDL-10	350℃×60 秒	垂直形状
実施例 5-11	UDL-11	350℃×60 秒	垂直形状
実施例 5-12	UDL-12	350℃×60 秒	垂直形状
実施例 5-13	UDL-13	350℃×60 秒	垂直形状
実施例 5-14	UDL-14	350℃×60 秒	垂直形状
実施例 5-15	UDL-15	350℃×60 秒	垂直形状
実施例 5-16	UDL-16	350℃×60 秒	垂直形状
実施例 5-17	UDL-17	350℃×60 秒	垂直形状
実施例 5-18	UDL-18	350℃×60 秒	垂直形状
比較例 5-1	比較例 UDL-1	350℃×60 秒	パターン倒れ有り
比較例 5-2	比較例 UDL-2	350℃×60 秒	パターンなし
比較例 5-3	比較例 UDL-3	350℃×60 秒	パターン倒れ有り
比較例 5-4	比較例 UDL-4	350℃×60 秒	パターンヨレあり
比較例 5-5	比較例 UDL-5	350℃×60 秒	パターンヨレあり
比較例 5-6	比較例 UDL-6	350℃×60 秒	パターン倒れ有り
比較例 5-7	比較例 UDL-7	350℃×60 秒	パターン倒れ有り
比較例 5-8	比較例 UDL-8	350℃×60 秒	パターンヨレあり
比較例 5-9	比較例 UDL-9	350℃×60 秒	パターン倒れ有り
比較例 5-10	比較例 UDL-10	350℃×60 秒	パターンヨレあり
比較例 5-11	比較例 UDL-11	350℃×60 秒	パターン倒れ有り
比較例 5-12	なし	350℃×60 秒	パターンヨレあり

10

20

30

【0258】

表 1 4 に示されるように、本発明の金属酸化膜形成用組成物（UDL-1～18）を使用した実施例 5-1～5-18 では、いずれの場合も SOC-1 膜パターンを精度良く反転し、パターン倒れなく反転パターンが最終的に基板まで良好に転写されている。このことから、本発明の金属酸化膜形成用組成物は多層レジストプロセス法におけるトーン反転式エッチング方法を用いた微細加工に好適に用いられることが確認された。一方で、SOC-1 膜パターンをそのまま SiO₂ 膜に転写した比較例 5-12 では、SOC-1 膜のエッチング耐性が不十分であるため、パターン形状のヨレが確認された。また、埋め込み特性評価、及び平坦化特性評価において性能の不足が確認された比較例 5-1、5-3、5-6、5-7、5-9、5-11 はパターン加工時にパターン倒れが発生し、最終的に良好な反転パターンを得ることができなかった。一方、埋め込み特性、平坦化特性評価は問題ないが、ドライエッチング耐性評価において性能の不足が確認された比較例 5-4、5-5、5-8、5-10 はパターン反転加工時にパターン形状のヨレが発生し、最終的に良好な反転パターンを得ることができなかった。また、SOC-1 膜に対するエッチン

40

50

グ選択性が不十分な比較例 5 - 2 では、パターンの形成は確認できなかった。

【0259】

以上のことから、本発明の金属酸化膜形成用組成物であれば、高度な埋め込みノ平坦化特性とドライエッチング耐性を併せ持つため、多層レジスト法に用いるレジスト下層膜材料およびトーン反転式エッチング方法に用いる反転剤として極めて有用であり、またこれを用いた本発明のパターン形成方法であれば、被加工体が段差を有する基板であっても、微細なパターンを高精度で形成できることが明らかとなった。

【0260】

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

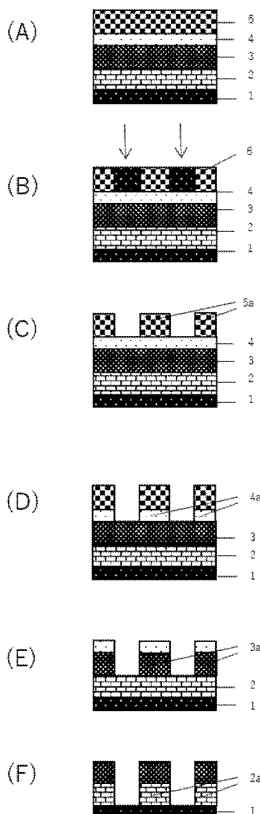
【符号の説明】

【0261】

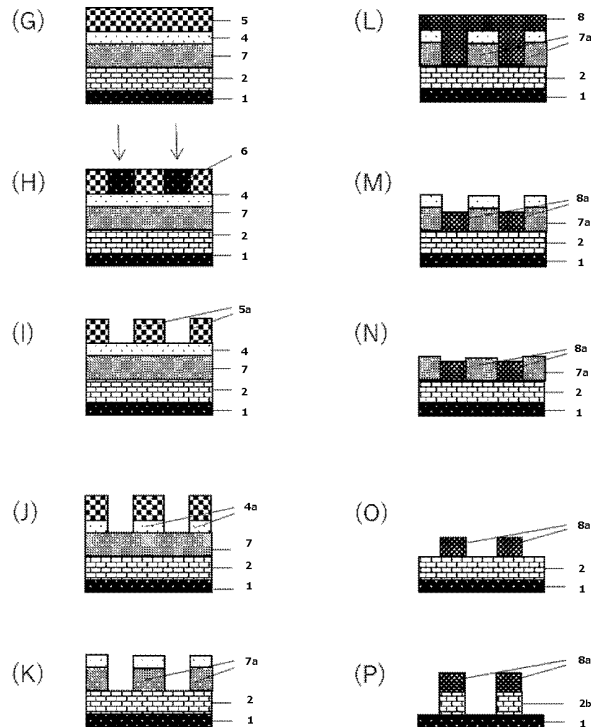
- 1 ... 被加工基板、 2 ... 被加工層、
 - 2 a ... パターン（被加工層に形成されるパターン）、 2 b ... トーン反転式パターン、
 - 3 ... 金属含有レジスト下層膜、 3 a ... 金属含有レジスト下層膜パターン、
 - 4 ... ケイ素原子含有レジスト中間膜、 4 a ... ケイ素原子含有レジスト中間膜パターン、
 - 5 ... レジスト上層膜、 5 a ... レジスト上層膜パターン、 6 ... 露光部分、
 - 7 ... 塗布型有機下層膜材料からなるレジスト下層膜、
 - 7 a ... 塗布型有機下層膜材料からなるレジスト下層膜パターン、
 - 8 ... 金属酸化膜、 8 a ... レジスト下層膜パターンを反転した金属酸化膜パターン、
 - 9 ... 密集ライン&スペースを有する下地基板、 10 ... 金属酸化膜、
 - 11 ... 密集ライン&スペースを有する下地基板、 12 ... 金属酸化膜、
- D e l t a 1 2 ... ラインパターン密集部分と非ラインパターン形成部分の充填膜の段差。

【図面】

【図1】

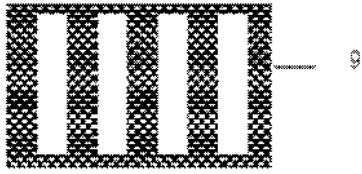


【図2】

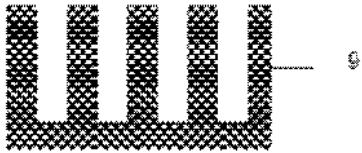


【 図 3 】

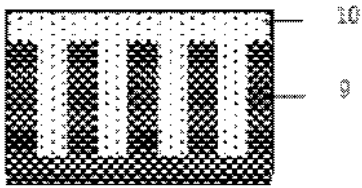
(Q)



(R)

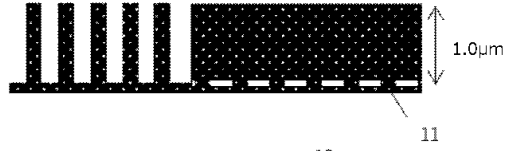


(S)

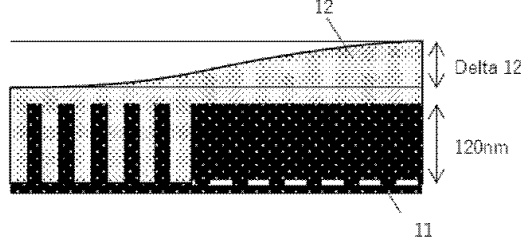


【 図 4 】

(T)



(U)



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 F 290/14 (2006.01)	C 0 8 K 5/00	
H 0 1 L 21/316(2006.01)	C 0 8 F 290/14	
B 8 2 Y 30/00 (2011.01)	H 0 1 L 21/316	G
B 8 2 Y 40/00 (2011.01)	B 8 2 Y 30/00	
	B 8 2 Y 40/00	

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 矢野 俊治

新潟県上越市頸城区西福島 2 8 番地 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

F ターム (参考) 2H196 AA25 BA11 EA05 HA34 KA08 KA19
 2H225 AE05N AF18N AF24P AF44N AF44P AH17 AJ13 AJ54 AJ59 AL02
 AL27 AM22N AM79N AM91N AM94N AM99N AN11N AN31N AN39N AN56N A
 N80N
 AP08N BA20N BA21N BA24N BA26P BA32N CA12 CB10 CC03 CC15
 4J002 BM001 CC061 CC091 CM041 DE096 DE106 DE126 DE136 DE146 EJ067
 EP027 ET017 EU017 EU027 EU107 EU187 EU227 FD027 FD147 FD201 FD207
 FD311 FD317 GD00 GH02 GP03 GQ01 GR00
 4J127 AA03 AA06 AA07 BB041 BB071 BB271 BC021 BC151 BD111 BD261
 BE001 BE00Y BE061 BE06Y BF251 BF25Y BF581 BF58Y BG041 BG04Y BG051
 BG05Y BG111 BG11Y BG121 BG12Y BG311 BG31Y DA06 FA17
 5F058 BC03 BF46 BH01 BJ03

【要約の続き】

図 1