

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5776301号  
(P5776301)

(45) 発行日 平成27年9月9日 (2015.9.9)

(24) 登録日 平成27年7月17日 (2015.7.17)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 83/04 (2006.01)

C O 8 L 83/04

G O 3 F 7/11 (2006.01)

G O 3 F 7/11 5 0 3

H O 1 L 21/027 (2006.01)

H O 1 L 21/30 5 7 3

C O 8 K 5/34 (2006.01)

C O 8 K 5/34

C O 8 K 5/42 (2006.01)

C O 8 K 5/42

請求項の数 10 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-94448 (P2011-94448)  
 (22) 出願日 平成23年4月20日 (2011.4.20)  
 (65) 公開番号 特開2012-224770 (P2012-224770A)  
 (43) 公開日 平成24年11月15日 (2012.11.15)  
 審査請求日 平成26年2月5日 (2014.2.5)

(73) 特許権者 000004178  
 J S R株式会社  
 東京都港区東新橋一丁目9番2号  
 (74) 代理人 100120329  
 弁理士 天野 一規  
 (72) 発明者 高梨 和憲  
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R  
 株式会社内  
 (72) 発明者 松村 裕史  
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R  
 株式会社内  
 (72) 発明者 峯岸 信也  
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R  
 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリシロキサン組成物及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

レジスト下層膜用ポリシロキサン組成物であって、

(A) ポリシロキサン、

(B) 水酸基、カルボキシル基及びエステル基から選ばれる少なくとも一種と、環状構造とを有する窒素含有化合物、並びに

(C) 紫外光の照射又は加熱により酸を発生する化合物を含み、

(A) ポリシロキサンの含有量 (SiO<sub>2</sub> 換算) 100重量部に対して、(C) 化合物の含有量が 0.1重量部以上 30重量部以下であることを特徴とするポリシロキサン組成物。 10

【請求項 2】

(B) 窒素含有化合物が、窒素含有複素環構造を有する化合物である請求項 1 に記載のポリシロキサン組成物。

【請求項 3】

レジスト下層膜用ポリシロキサン組成物であって、

(A) ポリシロキサン、

(B) 水酸基及びカルボキシル基から選ばれる少なくとも一種とエステル基とを有する窒素含有化合物、並びに

(C) 紫外光の照射又は加熱により酸を発生する化合物 20

を含み、

(A) ポリシロキサン含有量 (SiO<sub>2</sub> 換算) 100 重量部に対して、(C) 化合物の含有量が 0.1 重量部以上 30 重量部以下であることを特徴とするポリシロキサン組成物。

【請求項 4】

レジスト下層膜用ポリシロキサン組成物であって、

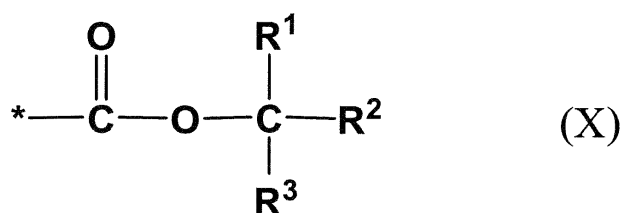
(A) ポリシロキサン、

(B) エステル基として、下記式 (X) で表される基が窒素原子に結合した構造を有する窒素含有化合物、及び

(C) 紫外光の照射又は加熱により酸を発生する化合物を含み、

(A) ポリシロキサンの含有量 (SiO<sub>2</sub> 換算) 100 重量部に対して、(C) 化合物の含有量が 0.1 重量部以上 30 重量部以下であることを特徴とするポリシロキサン組成物。

【化 1】

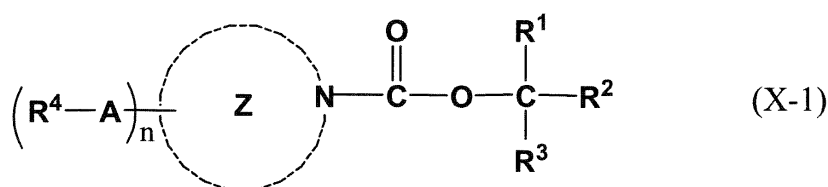


(式 (X) 中、\* は窒素原子との結合位置を示し、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、相互に独立に、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基または炭素数 4 ~ 12 の 1 価の脂環式炭化水素基を示すか、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> とが結合して、両者が結合している炭素原子と共に、炭素数 4 ~ 12 の脂環式炭化水素基を形成する。R<sup>3</sup> は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基または炭素数 4 ~ 12 の 1 価の脂環式炭化水素基を示す。)

【請求項 5】

(B) 窒素含有化合物が、下記式 (X-1) で表される化合物である請求項 4 に記載のポリシロキサン組成物。

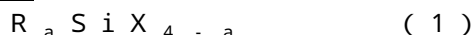
【化 2】



(式 (X-1) 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は上記式 (X) と同じ定義であり、Z は窒素原子と共に形成される複素環構造を示し、A は、複数存在する場合はそれぞれ独立に、単結合、炭素数 1 ~ 8 の 2 価の炭化水素基、炭素数 1 ~ 8 のアルコキシアルキル基を示し、R<sup>4</sup> は水酸基又はカルボキシル基を示し、n は 1 ~ 6 の整数を示す。)

【請求項 6】

(A) ポリシロキサンが、下記一般式 (1) で表される化合物、及び下記一般式 (2) で表される化合物を加水分解縮合させて得られるポリシロキサンを含む請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載のポリシロキサン組成物。



(一般式 (1) 中、R は水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、シアノ基、シアノアルキル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルケニル基、又はアリアル基を示し、X はハロゲン原子又は -OR<sup>1</sup> を示し、R<sup>1</sup> は 1 価の有機基を示し、a は 1 ~ 3 の整数を示す。尚、R 及び X は、それぞれ複数存在する場合は、相互に同一であっても異なって

10

20

30

40

50

いてもよい。]

$\text{SiX}_4$  (2)

[一般式(2)中、Xは前記一般式(1)の定義に同じ。]

【請求項7】

(A)ポリシロキサンが、一般式(1)及び(2)におけるXが $-\text{OR}^1$ を示す化合物を加水分解縮合させて得られるポリシロキサンを含む請求項6に記載のポリシロキサン組成物。

【請求項8】

(A)ポリシロキサンの含有量( $\text{SiO}_2$ 換算)100重量部に対して、(B)窒素含有化合物の含有量が1重量部以上30重量部以下である請求項1から請求項7のいずれか1項に記載のポリシロキサン組成物。

10

【請求項9】

更に、水を含むことを特徴とする請求項1から請求項8に記載のポリシロキサン組成物。

【請求項10】

(1)請求項1から請求項9のいずれか1項に記載のポリシロキサン組成物を、被加工基板上に塗布してシリコン含有膜を形成する工程と、

(2)得られた前記シリコン含有膜上に、レジスト組成物を塗布してレジスト被膜を形成する工程と、

(3)得られた前記レジスト被膜に、フォトリソを透過させることにより選択的に放射線を照射して前記レジスト被膜を露光する工程と、

20

(4)露光した前記レジスト被膜を現像して、レジストパターンを形成する工程と、

(5)前記レジストパターンをマスクとして、前記シリコン含有膜及び前記被加工基板をドライエッチングしてパターンを形成する工程とを備えることを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はポリシロキサン組成物及びパターン形成方法に関する。詳しくは、レジスト下層膜形成用に適し、レジストとの密着性に優れ、レジストの酸素エッチング時の膜減りが少なく、かつアルカリ溶液によるポジ現像、有機溶剤によるネガ現像どちらにおいても得られる下層膜上に形成されるレジストパターンの形状が良好で倒れが少ないポリシロキサン組成物と、レジストパターンの形状が良好で倒れが少なく微細化が可能なパターン形成方法とに関する。

30

【背景技術】

【0002】

半導体用素子等のパターン形成には、反射防止膜上に形成されたレジストを用いた現像プロセス並びに現像後のレジストパターンをマスクに利用した有機材料や無機材料のエッチングが多用されている。

40

しかしながら、半導体素子等の高集積化に伴い、現像後のレジストパターンが剥離してしまう問題が生じている。また、レジストの微細化及び薄膜化に伴い、レジストと反射防止膜とのエッチング速度が似通っているため、反射防止膜下層の有機材料や無機材料を微細に加工できないという問題がある。

【0003】

上記問題点を解決するため、レジストと有機反射防止膜の間に無機系のレジスト下層膜を設け、まずレジストパターンをマスクに利用して該レジスト下層膜をエッチングし、得られた該レジスト下層膜のパターンをマスクに利用して下層の有機材料をエッチングする技術が検討されている(特許文献1参照)。

【0004】

50

一方で、化学増幅型レジスト材料の特徴を利用し解像力を高める技術として、現像液にアルカリ水溶液よりも極性の低い有機溶剤を用い、露光部をパターンとして形成する技術が開示されている（特許文献2参照）。このような現像後に露光部がパターンとして残るネガ現像プロセスと、現像後に未露光部がパターンとして残るポジ現像プロセスでは、パターンとして残るレジストの性状が異なる為、それぞれのプロセスにおける適したレジスト下層膜は一般的に異なる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】WO2006/126406

10

【特許文献2】特開2000-199953

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

パターンの微細化が進むにつれて、上記レジスト下層膜に対してより高い性能が求められるようになってきた。すなわち、アルカリ溶液によるポジ現像、有機溶剤によるネガ現像どちらのプロセスにおいてもレジストとの密着性に優れ、エッチングによる高いパターン転写性を有するレジスト下層膜が求められており、とりわけ、アルカリ溶液によるポジ現像、有機溶剤によるネガ現像どちらのプロセスにおいてもレジスト下層膜上に形成されるレジストパターンの形状が良好で倒れが少ないレジスト下層膜及びパターン形成方法が

20

【0007】

すなわち本発明の課題は、レジスト下層膜形成用に適し、アルカリ溶液によるポジ現像、有機溶剤によるネガ現像どちらのプロセスにおいてもレジスト膜との密着性に優れるシリコン含有膜を形成することができると共に、高いパターン転写性を有し、アルカリ溶液によるポジ現像、有機溶剤によるネガ現像どちらのプロセスにおいても得られる下層膜上に形成されるレジストパターンの形状が良好で倒れが少ないポリシロキサン組成物と、レジストパターンの形状が良好で倒れが少なく、微細化が可能なパターン形成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

30

【0008】

本発明のポリシロキサン組成物は、

(A) ポリシロキサン（以下、「ポリシロキサン(A)」ともいう）、

(B) 極性基及びエステル基から選ばれる少なくとも一種を有する窒素含有化合物（以下、「化合物(B)」ともいう）、並びに

(C) 紫外光の照射又は加熱により酸を発生する化合物（以下、「化合物(C)」ともいう）

を含むことを特徴とする。

化合物(B)は、極性基及びエステル基を有する化合物であることが好ましい。

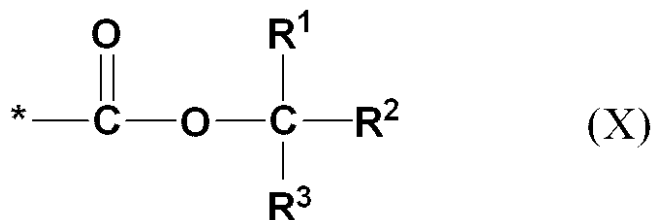
化合物(B)は、極性基として、水酸基及びカルボキシル基から選ばれる少なくとも一種を有する化合物であることが好ましい。

40

また、化合物(B)は、エステル基として、下記式(X)で表される基が窒素原子に結合した構造を有する化合物であることが好ましい。

【0009】

## 【化 1】



## 【0010】

(式(X)中、\*は窒素原子との結合位置を示し、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、相互に独立に、炭素数1～4のアルキル基または炭素数4～12の1価の脂環式炭化水素基を示すか、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ とが結合して、両者が結合している炭素原子と共に、炭素数4～12の脂環式炭化水素基を形成する。 $\text{R}^3$ は、炭素数1～4のアルキル基または炭素数4～12の1価の脂環式炭化水素基を示す。)

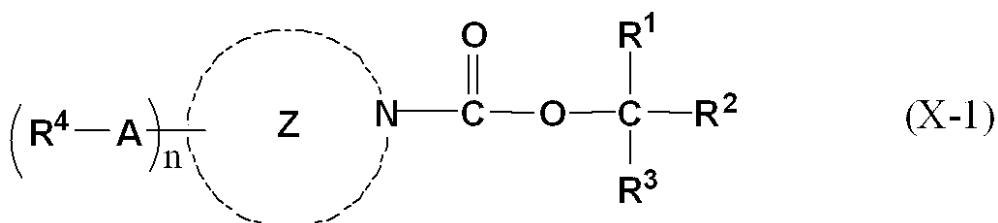
10

## 【0011】

さらに、化合物(B)は、下記式(X-1)で表される化合物であることが好ましい。

## 【0012】

## 【化 2】



20

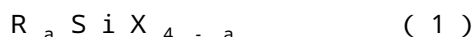
## 【0013】

(式(X-1)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は上記式(X)と同じ定義であり、Zは窒素原子と共に形成される複素環構造を示し、Aは、複数存在する場合はそれぞれ独立に、単結合、炭素数1～8の2価の炭化水素基、炭素数1～8のアルコキシアルキル基を示し、 $\text{R}^4$ は水酸基又はカルボキシル基を示し、nは1～6の整数を示す。)

## 【0014】

ポリシロキサン(A)は、下記一般式(1)で表される化合物(以下、「化合物(1)」ともいう)、及び下記一般式(2)で表される化合物(以下、「化合物(2)」ともいう)を加水分解縮合させて得られるポリシロキサンを含むことが好ましい。

30



(一般式(1)中、Rは水素原子、フッ素原子、炭素数1～5のアルキル基、シアノ基、シアノアルキル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルケニル基、又はアリール基を示し、Xはハロゲン原子又は $-\text{OR}^1$ を示し、 $\text{R}^1$ は1価の有機基を示し、aは1～3の整数を示す。尚、R及びXは、それぞれ複数存在する場合は、相互に同一であっても異なってもよい。)



(一般式(2)中、Xは前記一般式(1)の定義に同じ。)

40

## 【0015】

また、本発明のポリシロキサン組成物は、ポリシロキサン(A)の含有量( $\text{SiO}_2$ 換算)100重量部に対して、化合物(B)の含有量が1～30重量部であることが好ましい。

さらに、本発明のポリシロキサン組成物は、ポリシロキサン(A)の含有量( $\text{SiO}_2$ 換算)100重量部に対して、化合物(C)の含有量が0.1～30重量部であることが好ましい。

さらに本発明のポリシロキサン組成物は、水を含んでいてもよい。

本発明のポリシロキサン組成物は、レジスト下層膜用組成物として好適に用いられる。

## 【0016】

50

本発明のパターン形成方法は、

(1) ポリシロキサンと、酸拡散制御剤と、紫外光の照射又は加熱により酸を発生する化合物(以下、「酸発生剤」ともいう)とを、被加工基板上に塗布してシリコン含有膜を形成する工程と、

(2) 得られた前記シリコン含有膜上に、レジスト組成物を塗布してレジスト被膜を形成する工程と、

(3) 得られた前記レジスト被膜に、フォトマスクを透過させることにより選択的に放射線を照射して前記レジスト被膜を露光する工程と、

(4) 露光した前記レジスト被膜を現像して、レジストパターンを形成する工程と、

(5) 前記レジストパターンをマスクとして、前記シリコン含有膜及び前記被加工基板をドライエッチングしてパターンを形成する工程と、を備えることを特徴とする。

10

【0017】

本発明のパターン形成方法に用いられるポリシロキサン組成物は、酸拡散制御剤を含有することが好ましい。

本発明のパターン形成方法に用いられるポリシロキサン組成物は、本発明のポリシロキサン組成物であることが好ましい。

【0018】

以下、本発明の詳細を下記のとおり説明する。

<ポリシロキサン組成物>

本発明のポリシロキサン組成物は、ポリシロキサン(A)と、極性基及びエステル基から選ばれる少なくとも一種を有する窒素含有化合物(B)と、紫外光の照射又は加熱により酸を発生する化合物(C)とを含有することを特徴とする。本発明のポリシロキサン組成物は、その用途は特に限定されず、層間絶縁膜、保護膜、反射防止膜等の膜形成材料として用いることができるが、特に、レジスト下層膜用組成物として好適に用いられる。中でも、本発明のパターン形成方法におけるレジスト下層膜を形成するための組成物として、好適に用いることができる。

20

【0019】

ポリシロキサン(A)

ポリシロキサン(A)は、構造が特に限定されるものではないが、好ましくは、前記一般式(1)で表される化合物(1)、及び前記一般式(2)で表される化合物(2)を加水分解縮合させて得られるものであり、化合物(1)及び化合物(2)は、それぞれ一種でも数種を混合して用いてもよい。

30

【0020】

前記一般式(1)におけるRの、炭素数1~5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基等の直鎖状のアルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、イソアミル基等の分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。尚、これらのアルキル基における1又は2以上の水素原子は、フッ素原子等で置換されていてもよい。

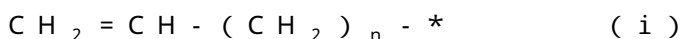
シアノアルキル基としては、シアノエチル基、シアノプロピル基等が挙げられる。

アルキルカルボニルオキシ基としては、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、プロピルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

40

【0021】

アルケニル基としては、下記一般式(i)で表される基が好ましいものとして挙げられる。



(一般式(i)中、nは0~4の整数を示し、「\*」は、結合手を示す。)

前記一般式(i)におけるnは、0~4の整数であり、好ましくは0又は1の整数、更に好ましくは0(ビニル基)である。

また、前記一般式(i)で表される基以外のアルケニル基としては、例えば、一般式(i)以外で表せるブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等が挙げられる。

50

## 【 0 0 2 2 】

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、フルオロフェニル基等が挙げられる。

## 【 0 0 2 3 】

前記一般式 ( 1 ) 及び ( 2 ) における X は、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子又は - O R <sup>1</sup> である。この R <sup>1</sup> における 1 価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基等の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましいものとして挙げられる。更に、前記一般式 ( 1 ) における a は 1 ~ 3 の整数であり、1 又は 2 であることがより好ましい。

## 【 0 0 2 4 】

前記一般式 ( 1 ) で表される化合物 ( 1 ) の具体例としては、例えば、フェニルトリメトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、フェネチルトリメトキシシラン、4 - メチルフェニルトリメトキシシラン、4 - エチルフェニルトリメトキシシラン、4 - メトキシフェニルトリメトキシシラン、4 - フェノキシフェニルトリメトキシシラン、4 - ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、4 - アミノフェニルトリメトキシシラン、4 - ジメチルアミノフェニルトリメトキシシラン、4 - アセチルアミノフェニルトリメトキシシラン、3 - メチルフェニルトリメトキシシラン、3 - エチルフェニルトリメトキシシラン、3 - メトキシフェニルトリメトキシシラン、3 - フェノキシフェニルトリメトキシシラン、3 - ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、3 - アミノフェニルトリメトキシシラン、3 - ジメチルアミノフェニルトリメトキシシラン、3 - アセチルアミノフェニルトリメトキシシラン、2 - メチルフェニルトリメトキシシラン、2 - エチルフェニルトリメトキシシラン、2 - メトキシフェニルトリメトキシシラン、2 - フェノキシフェニルトリメトキシシラン、2 - ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、2 - アミノフェニルトリメトキシシラン、2 - ジメチルアミノフェニルトリメトキシシラン、2 - アセチルアミノフェニルトリメトキシシラン、2, 4, 6 - トリメチルフェニルトリメトキシシラン、4 - メチルベンジルトリメトキシシラン、4 - エチルベンジルトリメトキシシラン、4 - メトキシベンジルトリメトキシシラン、4 - フェノキシベンジルトリメトキシシラン、4 - ヒドロキシベンジルトリメトキシシラン、4 - アミノベンジルトリメトキシシラン、4 - ジメチルアミノベンジルトリメトキシシラン、4 - アセチルアミノベンジルトリメトキシシラン等の芳香環含有トリアルコキシシラン；

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ - n - プロポキシシラン、メチルトリ - iso - プロポキシシラン、メチルトリ - n - ブトキシシラン、メチルトリ - sec - ブトキシシラン、メチルトリ - tert - ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、メチルトリス ( ジメチルシロキシ ) シラン、メチルトリス ( メトキシエトキシ ) シラン、メチルトリス ( メチルエチルケトキシム ) シラン、メチルトリス ( トリメチルシロキシ ) シラン、メチルシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ - n - プロポキシシラン、エチルトリ - iso - プロポキシシラン、エチルトリ - n - ブトキシシラン、エチルトリ - sec - ブトキシシラン、エチルトリ - tert - ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、エチルビストリス ( トリメチルシロキシ ) シラン、エチルジクロロシラン、エチルトリアセトキシシラン、エチルトリクロロシラン、n - プロピルトリメトキシシラン、n - プロピルトリエトキシシラン、n - プロピルトリ - n - プロポキシシラン、n - プロピルトリ - iso - プロポキシシラン、n - プロピルトリ - n - ブトキシシラン、n - プロピルトリ - sec - ブトキシシラン、n - プロピルトリ - tert - ブトキシシラン、n - プロピルトリフェノキシシラン、n - プロピルトリアセトキシシラン、n - プロピルトリクロロシラン、iso - プロピルトリメトキシシラン、iso - プロピルトリエトキシシラン、iso - プロピルトリ - n - プロポキシシラン、iso - プロピルトリ - iso - プロポキシシラン、iso - プロピルトリ - n - ブトキシシラン、iso - プロピルトリ - sec - ブトキシシ

10

20

30

40

50

ラン、i s o - プロピルトリ - t e r t - ブトキシシラン、i s o - プロピルトリフェノキシシラン、n - ブチルトリメトキシシラン、n - ブチルトリエトキシシラン、n - ブチルトリ - n - プロボキシシラン、n - ブチルトリ - i s o - プロボキシシラン、n - ブチルトリ - n - ブトキシシラン、n - ブチルトリ - s e c - ブトキシシラン、n - ブチルトリ - t e r t - ブトキシシラン、n - ブチルトリフェノキシシラン、n - ブチルトリクロロシラン、2 - メチルプロピルトリメトキシシラン、2 - メチルプロピルトリエトキシシラン、2 - メチルプロピルトリ - n - プロボキシシラン、2 - メチルプロピルトリ - i s o - プロボキシシラン、2 - メチルプロピルトリ - n - ブトキシシラン、2 - メチルプロピルトリ - s e c - ブトキシシラン、2 - メチルプロピルトリ - t e r t - ブトキシシラン、2 - メチルプロピルトリフェノキシシラン、1 - メチルプロピルトリメトキシシラン、1 - メチルプロピルトリエトキシシラン、1 - メチルプロピルトリ - n - プロボキシシラン、1 - メチルプロピルトリ - i s o - プロボキシシラン、1 - メチルプロピルトリ - n - ブトキシシラン、1 - メチルプロピルトリ - s e c - ブトキシシラン、1 - メチルプロピルトリ - t e r t - ブトキシシラン、1 - メチルプロピルトリフェノキシシラン、t e r t - ブチルトリメトキシシラン、t e r t - ブチルトリエトキシシラン、t e r t - ブチルトリ - n - プロボキシシラン、t e r t - ブチルトリ - i s o - プロボキシシラン、t e r t - ブチルトリ - n - ブトキシシラン、t e r t - ブチルトリ - s e c - ブトキシシラン、t e r t - ブチルトリ - t e r t - ブトキシシラン、t e r t - ブチルトリフェノキシシラン等のアルキルトリアルコキシシラン類；

10

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ - n - プロボキシシラン、ビニルトリイソプロボキシシラン、ビニルトリ - n - ブトキシシラン、ビニルトリ - s e c - ブトキシシラン、ビニルトリ - t e r t - ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリ - n - プロボキシシラン、アリルトリイソプロボキシシラン、アリルトリ - n - ブトキシシラン、アリルトリ - s e c - ブトキシシラン、アリルトリ - t e r t - ブトキシシラン、アリルトリフェノキシシラン等のアルケニルトリアルコキシシラン類；

20

等が挙げられる。

#### 【 0 0 2 5 】

これらのなかでも、反応性、物質の取り扱い容易性の観点から、フェニルトリメトキシシラン、4 - メチルフェニルトリメトキシシラン、4 - メトキシフェニルトリメトキシシラン、4 - メチルベンジルトリメトキシシランメチルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ - n - プロボキシシラン、メチルトリ - i s o - プロボキシシラン、メチルトリ - n - ブトキシシラン、メチルトリ - s e c - ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ - n - プロボキシシラン、エチルトリ - i s o - プロボキシシラン、エチルトリ - n - ブトキシシラン、エチルトリ - s e c - ブトキシシラン、n - プロピルトリメトキシシラン、n - プロピルトリエトキシシラン、n - プロピルトリ - n - プロボキシシラン、n - プロピルトリ - i s o - プロボキシシラン、n - プロピルトリ - n - ブトキシシラン、n - プロピルトリ - s e c - ブトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン等が好ましい。

30

40

#### 【 0 0 2 6 】

また、前記一般式(2)で表される化合物(2)の具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ - n - プロボキシシラン、テトラ - i s o - プロボキシシラン、テトラ - n - ブトキシシラン、テトラ - s e c - ブトキシシラン、テトラ - t e r t - ブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラクロロシラン等が挙げられる。

これらのなかでも、テトラメトキシシラン及びテトラエトキシシランが、反応性、物質の取り扱い容易性の観点から好ましい。

#### 【 0 0 2 7 】

ポリシロキサン(A)を得るための加水分解性シラン化合物としては、必要に応じて、

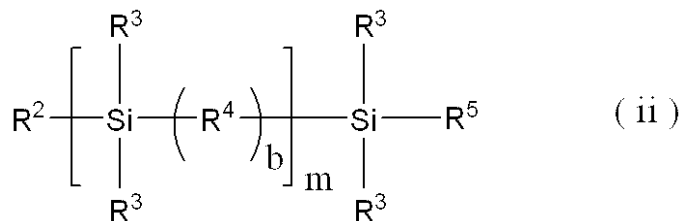
50



化合物(1)及び(2)以外にも、下記一般式(ii)で表わされる加水分解性シラン化合物(以下、「化合物(ii)」ともいう。)を併用してもよい。

【0028】

【化3】



10

【0029】

(一般式(ii)において、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^5$ は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、フッ素原子、アルコキシ基、炭素数1～5の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、シアノ基、シアノアルキル基、又はアルキルカルボニルオキシ基を示す。 $\text{R}^3$ は、それぞれ独立に、1価の有機基を示す。 $\text{R}^4$ は、アリーレン基、メチレン基、又は炭素数2～10のアルキレン基を表し、 $\text{R}^4$ が複数存在する場合はそれぞれ同一でも異なってもよい。 $b$ は1～3の整数を示し、 $m$ は1～20の整数を示す。)

【0030】

前記一般式(ii)の $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^5$ におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $i$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、 $t$ -ブトキシ基、 $n$ -ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、 $n$ -ヘキシルオキシ基、 $n$ -ヘプチルオキシ基、 $n$ -オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、 $n$ -ノニルオキシ基、 $n$ -デシルオキシ基等を挙げることができる。

20

また、炭素数1～5の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。尚、これらのアルキル基における1又は2以上の水素原子は、フッ素原子等に置換されていてもよい。

シアノアルキル基としては、シアノエチル基、シアノプロピル基等が挙げられる。

アルキルカルボニルオキシ基としては、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、プロピルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

30

【0031】

前記一般式(ii)の $\text{R}^3$ における1価の有機基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基；グリシジル基等の環状エーテル構造を有する基等が挙げられる。これらのなかでも、アルキル基、アルコキシ基、アリール基であることが好ましい。

前記アルキル基としては、炭素数1～5の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。尚、これらのアルキル基における1又は2以上の水素原子は、フッ素原子等に置換されていてもよい。

前記アルコキシ基としては、炭素数1～10の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基が挙げられる。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、 $i$ -プロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、 $t$ -ブトキシ基、 $n$ -ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、 $n$ -ヘキシルオキシ基、 $n$ -ヘプチルオキシ基、 $n$ -オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、 $n$ -ノニルオキシ基、 $n$ -デシルオキシ基等が挙げられる。

40

前記アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、ベンジル基、フェネチル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基等が挙げられる。これらのなかでも、フェニル基が好ましい。

前記アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基(アリル基)、3-ブテニル基、3-ペンテニル基、3-ヘキセニル基等が挙げられる。

50

尚、 $R^4$  が複数存在する場合（即ち、前記  $m$  が 2 ~ 20 の整数である場合）、複数の  $R^4$  は、それぞれ、同一であってもよいし、異なってもよい。

【0032】

前記一般式 (ii) の  $R^4$  におけるアリーレン基としては、例えば、炭素数 6 ~ 10 のアリーレン基が好ましい。具体的には、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、メチルフェニレン、エチルフェニレン、クロロフェニレン基、プロモフェニレン基、フルオロフェニレン基等が挙げられる。

また、炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。

【0033】

前記一般式 (ii) における  $b$  は、1 ~ 3 の整数であり、好ましくは 1 又は 2 である。

また、 $m$  は、1 ~ 20 の整数であり、好ましくは 5 ~ 15、更に好ましくは 5 ~ 10 である。

【0034】

化合物 (ii) の具体例としては、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェノキシジシラン、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタメトキシ - 2 - メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタエトキシ - 2 - メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフェノキシ - 2 - メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタメトキシ - 2 - エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタエトキシ - 2 - エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフェノキシ - 2 - エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタメトキシ - 2 - フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタエトキシ - 2 - フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2 - ペンタフェノキシ - 2 - フェニルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラメトキシ - 1, 2 - ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラエトキシ - 1, 2 - ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラフェノキシ - 1, 2 - ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラメトキシ - 1, 2 - ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラエトキシ - 1, 2 - ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラフェノキシ - 1, 2 - ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラメトキシ - 1, 2 - ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラエトキシ - 1, 2 - ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラフェノキシ - 1, 2 - ジフェニルジシラン、

【0035】

1, 1, 2 - トリメトキシ - 1, 2, 2 - トリメチルジシラン、1, 1, 2 - トリエトキシ - 1, 2, 2 - トリメチルジシラン、1, 1, 2 - トリフェノキシ - 1, 2, 2 - トリメチルジシラン、1, 1, 2 - トリメトキシ - 1, 2, 2 - トリエチルジシラン、1, 1, 2 - トリエトキシ - 1, 2, 2 - トリエチルジシラン、1, 1, 2 - トリフェノキシ - 1, 2, 2 - トリエチルジシラン、1, 1, 2 - トリメトキシ - 1, 2, 2 - トリフェニルジシラン、1, 1, 2 - トリエトキシ - 1, 2, 2 - トリフェニルジシラン、1, 1, 2 - トリフェノキシ - 1, 2, 2 - トリフェニルジシラン、1, 2 - ジメトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラメチルジシラン、1, 2 - ジエトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラメチルジシラン、1, 2 - ジフェノキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラメチルジシラン、1, 2 - ジメトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラエチルジシラン、1, 2 - ジエトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラエチルジシラン、1, 2 - ジフェノキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラエチルジシラン、1, 2 - ジメトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラフェニルジシラン、1, 2 - ジエトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラフェニルジシラン、1, 2 - ジフェノキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラフェニルジシラン；

【0036】

ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ -  $n$  - プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ - イソプロポキシシリル)メタン、ビス(トリ -  $n$  - ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ -  $sec$  - ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ -  $tert$  - ブトキシシリル)メタン、1, 2 - ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(トリ -  $n$  - プロポキ

10

20

30

40

50

シシリル)エタン、1,2-ビス(トリ-イソプロポキシシシリル)エタン、1,2-ビス(トリ-n-ブトキシシシリル)エタン、1,2-ビス(トリ-sec-ブトキシシシリル)エタン、1,2-ビス(トリ-tert-ブトキシシシリル)エタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメトキシシシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリエトキシシシリル)メタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-1-(トリ-n-プロポキシシシリル)メタン、1-(ジ-イソプロポキシメチルシリル)-1-(トリ-イソプロポキシシシリル)メタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-n-ブトキシシシリル)メタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-sec-ブトキシシシリル)メタン、1-(ジ-tert-ブトキシメチルシリル)-1-(トリ-tert-ブトキシシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシシリル)エタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2-(トリ-n-プロポキシシシリル)エタン、1-(ジ-イソプロポキシメチルシリル)-2-(トリ-イソプロポキシシシリル)エタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-n-ブトキシシシリル)エタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-sec-ブトキシシシリル)エタン、1-(ジ-tert-ブトキシメチルシリル)-2-(トリ-tert-ブトキシシシリル)エタン、

【0037】

ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-イソプロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジ-tert-ブトキシメチルシリル)メタン、1,2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(ジ-n-プロポキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(ジ-イソプロポキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(ジ-n-ブトキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(ジ-tert-ブトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジメチルメトキシシシリル)メタン、ビス(ジメチルエトキシシシリル)メタン、ビス(ジメチル-n-プロポキシシシリル)メタン、ビス(ジメチル-イソプロポキシシシリル)メタン、ビス(ジメチル-n-ブトキシシシリル)メタン、ビス(ジメチル-sec-ブトキシシシリル)メタン、ビス(ジメチル-tert-ブトキシシシリル)メタン、1,2-ビス(ジメチルメトキシシシリル)エタン、1,2-ビス(ジメチルエトキシシシリル)エタン、1,2-ビス(ジメチル-n-プロポキシシシリル)エタン、1,2-ビス(ジメチル-イソプロポキシシシリル)エタン、1,2-ビス(ジメチル-n-ブトキシシシリル)エタン、1,2-ビス(ジメチル-sec-ブトキシシシリル)エタン、1,2-ビス(ジメチル-tert-ブトキシシシリル)エタン、

【0038】

1-(ジメトキシメチルシリル)-1-(トリメチルシリル)メタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-1-(トリメチルシリル)メタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-1-(トリメチルシリル)メタン、1-(ジ-イソプロポキシメチルシリル)-1-(トリメチルシリル)メタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-1-(トリメチルシリル)メタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-1-(トリメチルシリル)メタン、1-(ジ-tert-ブトキシメチルシリル)-1-(トリメチルシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメチルシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリメチルシリル)エタン、1-(ジ-n-プロポキシメチルシリル)-2-(トリメチルシリル)エタン、1-(ジ-イソプロポキシメチルシリル)-2-(トリメチルシリル)エタン、1-(ジ-n-ブトキシメチルシリル)-2-(トリメチルシリル)エタン、1-(ジ-sec-ブトキシメチルシリル)-2-(トリメチルシリル)エタン、1-(ジ-tert-ブトキシメチルシリル)-2-(トリメチルシリル)エタン、

【0039】

1, 2 - ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2 - ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 2 - ビス(トリ - n - プロポキシシリル)ベンゼン、1, 2 - ビス(トリ - イソプロポキシシリル)ベンゼン、1, 2 - ビス(トリ - n - ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2 - ビス(トリ - sec - ブトキシシリル)ベンゼン、1, 2 - ビス(トリ - tert - ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3 - ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3 - ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3 - ビス(トリ - n - プロポキシシリル)ベンゼン、1, 3 - ビス(トリ - イソプロポキシシリル)ベンゼン、1, 3 - ビス(トリ - n - ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3 - ビス(トリ - sec - ブトキシシリル)ベンゼン、1, 3 - ビス(トリ - tert - ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4 - ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4 - ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4 - ビス(トリ - n - プロポキシシリル)ベンゼン、1, 4 - ビス(トリ - イソプロポキシシリル)ベンゼン、1, 4 - ビス(トリ - n - ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4 - ビス(トリ - sec - ブトキシシリル)ベンゼン、1, 4 - ビス(トリ - tert - ブトキシシリル)ベンゼン等が挙げられる。

#### 【0040】

更には、ポリジメトキシメチルカルボシラン、ポリジエトキシメチルカルボシラン等のポリカルボシラン等が挙げられる。

#### 【0041】

これらの化合物のなかでも、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラメトキシ - 1, 2 - ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラエトキシ - 1, 2 - ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2 - テトラメトキシ - 1, 2 - ジフェニルジシラン、1, 2 - ジメトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラメチルジシラン、1, 2 - ジエトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラメチルジシラン、1, 2 - ジメトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラフェニルジシラン、1, 2 - ジエトキシ - 1, 1, 2, 2 - テトラフェニルジシラン、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、1, 2 - ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(トリエトキシシリル)エタン、1 - (ジメトキシメチルシリル) - 1 - (トリメトキシシリル)メタン、1 - (ジエトキシメチルシリル) - 1 - (トリエトキシシリル)メタン、1 - (ジメトキシメチルシリル) - 2 - (トリメトキシシリル)エタン、1 - (ジエトキシメチルシリル) - 2 - (トリエトキシシリル)エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、1, 2 - ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1, 2 - ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジメチルメトキシシリル)メタン、ビス(ジメチルエトキシシリル)メタン、1, 2 - ビス(ジメチルメトキシシリル)エタン、1, 2 - ビス(ジメチルエトキシシリル)エタン、1 - (ジメトキシメチルシリル) - 1 - (トリメチルシリル)メタン、1 - (ジエトキシメチルシリル) - 1 - (トリメチルシリル)メタン、1 - (ジメトキシメチルシリル) - 2 - (トリメチルシリル)エタン、1 - (ジエトキシメチルシリル) - 2 - (トリメチルシリル)エタン、1, 2 - ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 2 - ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 3 - ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 3 - ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1, 4 - ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1, 4 - ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、ポリジメトキシメチルカルボシラン、ポリジエトキシメチルカルボシラン等が好ましい。

#### 【0042】

化合物(ii)は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0043】

尚、ポリシロキサン(A)は、本発明における絶縁パターン形成材料に1種のみ含有されていてもよいし、2種以上含有されていてもよい。

ポリシロキサン(A)の分子量は、サイズ排除クロマトグラフィによるポリスチレン換算の重量平均分子量が、好ましくは1,000~100,000、より好ましくは1,000~50,000、特に好ましくは1,000~30,000である。

なお、本明細書におけるポリシロキサン(A)の分子量は、東ソー社製のGPCカラム

(商品名「G2000HXL」2本、商品名「G3000HXL」1本、商品名「G4000HXL」1本)を使用し、流量：1.0mL/分、溶出溶媒：テトラヒドロフラン、カラム温度：40の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定した。

【0044】

化合物(1)、化合物(2)及び必要に応じて他の加水分解性シラン化合物を加水分解および/または部分縮合する方法としては、公知の加水分解及び縮合の方法を用いることができる。

【0045】

また、本発明のポリシロキサン組成物を構成するにあたり、組成物中の沸点100以下のアルコールの含量が、20重量%以下、特に5重量%以下であることが好ましい。沸点100以下のアルコールは、上記化合物(A)及び化合物(C)で表される化合物の加水分解および/またはその部分縮合の際に生じる場合があり、その含量が20重量%以下、好ましくは5重量%以下になるように蒸留等により除去する事が好ましい。

【0046】

化合物(B)

化合物(B)は、極性基及びエステル基から選ばれる少なくとも一種を有する窒素含有化合物である。

化合物(B)は、塩基性アミノ基を有する化合物、または酸の作用により塩基性アミノ基となる化合物であり、本発明のポリシロキサン組成物をレジスト下層膜用組成物に用いた場合、該組成物から得られる下層膜上でのレジストのリソグラフィー性能を向上させる効果を有する。この効果は、化合物(B)が下層膜に存在することにより、露光後のポスト・エクスポージャー・バーク(PEB)時におけるレジスト膜中からの酸の下層膜中での拡散が抑えられるため、レジストのリソグラフィー性能をより向上させるに至ると考えられる。この効果は、従来のアミン化合物と比べて顕著なものである。従来のアミン化合物に比べ極性基及びエステル基から選ばれる少なくとも一種を有する化合物を用いることで、下層膜バーク時にアミン化合物の昇華が抑えられ、下層膜中に残存するため上記効果を十分に発揮すると考えられる。

また、化合物(B)は、環状構造を有する化合物であることが好ましく、具体的には、窒素含有複素環構造を有することが好ましい。このような構造を用いることで、下層膜組成物としての保存安定性向上に効果があると考えられる。

【0047】

化合物(B)における窒素含有複素環構造としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-メチル-4-フェニルイミダゾール、2-メチルベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類のほか、インドール、ピロール、ピラゾール、アデニン、グアニン、プリン、ピロリジン、2-ピロリジンメタノール、3-ピロリジノール、ピペリジン、モルホリン、4-ヒドロキシピペリジン、2,6-ジメチルピペリジン、4-ヒドロキシ-2,6-ジメチルピペリジン、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ピペラジン、ホモピペラジン、1-メチルピペラジン、1-エチルピペラジン、2-メチルピペラジン、1-イソプロピルピペラジン、1-ピペラジンエタノール、2,5-ジメチルピペラジン、2,6-ジメチルピペラジン、3-アミノピロリジン、L-プロリン、4-ヒドロキシ-L-プロリン、ピベコリン酸、ニベコチン酸、イソニベコチン酸、2-ピペラジincarボン酸、1,4,7-トリアザシクロノナン、1,4,7,10-テトラアザシクロドデカン等を挙げることができる。

【0048】

化合物(B)における極性基及びエステル基は、上記窒素含有複素環構造に結合していても良く、連結基を介して結合していてもよい。当該連結基としては、-O-、-CO-

10

20

30

40

50

、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 等を途中に含んでいてもよい炭素数1～20の2価の炭化水素基等が挙げられる。

極性基としては、水酸基、カルボキシル基、シアノ基、オキセタニル基等が挙げられ、水酸基及びカルボキシル基が好ましく、水酸基が特に好ましい。

エステル基としては、アルキルエステル基、アリアルエステル基、シクロアルキルエステル基等が挙げられるが、好ましくは、上記式(X)で表される基が挙げられる。上記式(X)を有する化合物(B)は、酸の作用により $-CR^1R^2R^3$ 基が解離して塩基性アミノ基となる化合物であり、液状態での保存安定性に優れるという効果を有する。

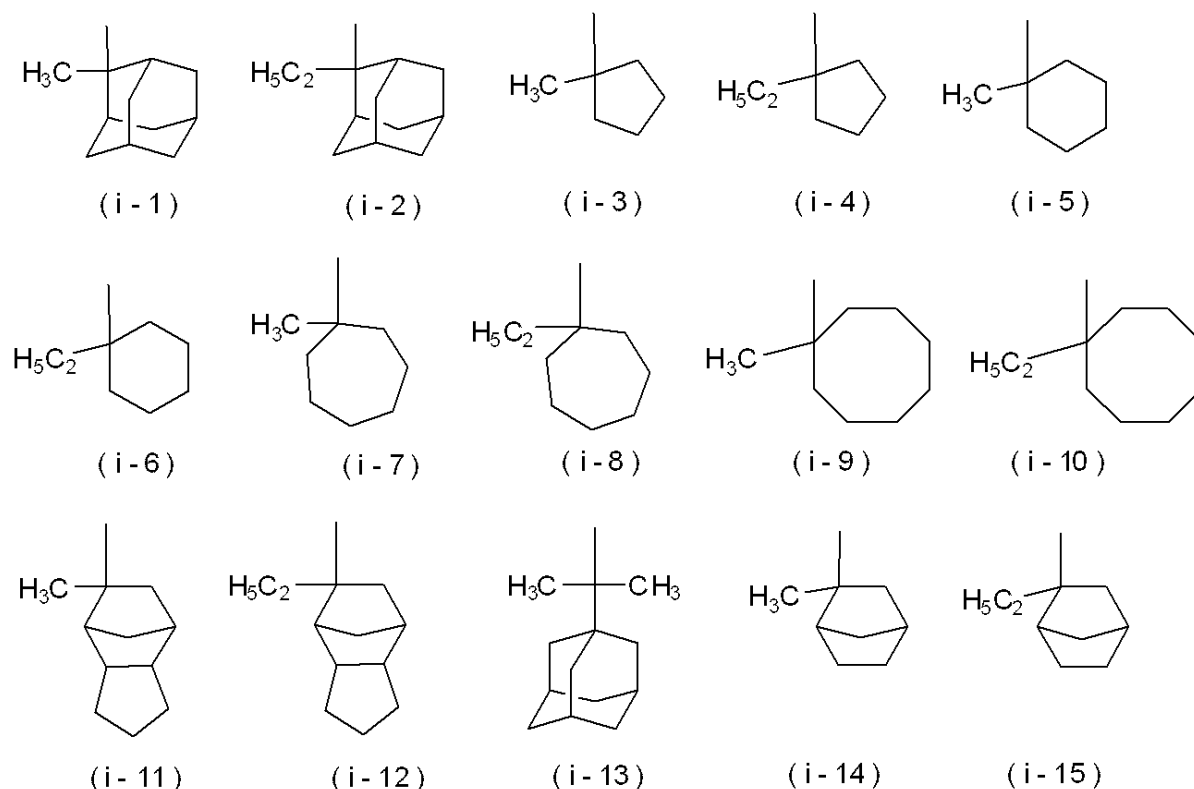
上記式(X)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ で表される炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基等が挙げられる。 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ で表される炭素数4～12の1価の脂環式炭化水素基、並びに $R^1$ 及び $R^2$ が互いに結合している炭素原子と共に形成する炭素数4～12の2価の脂環式炭化水素基としては、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン等のシクロアルカン類；ノルボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン、アダマンタン等の有橋脂環族類に由来する基が挙げられる。

#### 【0049】

上記式(1)における $-CR^1R^2R^3$ で表される1価の基としては、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1,1-ジエチルプロピル基等の分岐状アルキル基；下記式(i-1)～(i-15)で表される脂環構造を有する基が好ましい。中でも、*t*-ブチル基及び*t*-アミル基が合成容易である点でより好ましい。

#### 【0050】

#### 【化4】



#### 【0051】

化合物(B)としては、極性基及びエステル基を両方有する化合物がより好ましく、上記式(X-1)で表される化合物が特に好ましい。

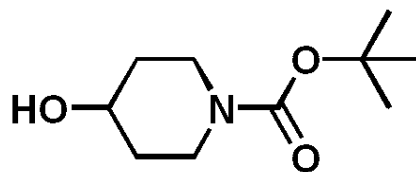
上記式(X-1)中、Aで示される炭素数1～8の2価の炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、*n*-ブチレン基、*n*-ヘキシレン基、*n*-オクチレン基等の2価の鎖状炭化水素基；上述した $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ で表される脂環式炭化水素基から水素原子を1つ除いた2価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。*n*は1～6の整

数であり、好ましくは 1 又は 2、さらに好ましくは 1 である。

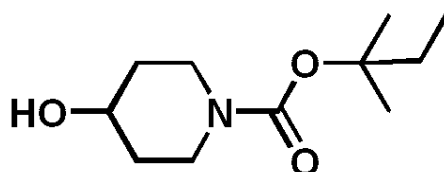
上記式 (X - 1) で表される化合物の特に好ましい具体例としては、例えば、下記式 (X - 1 - 1) ~ (X - 1 - 4) が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

【 化 5 】

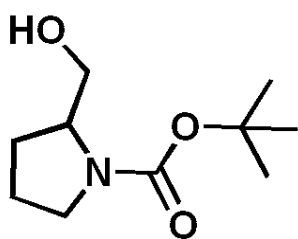


(X-1-1)

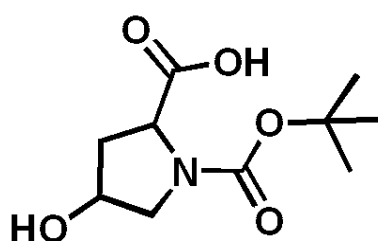


(X-1-2)

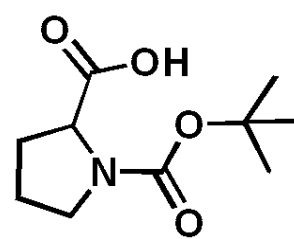
10



(X-1-3)



(X-1-4)



(X-1-5)

20

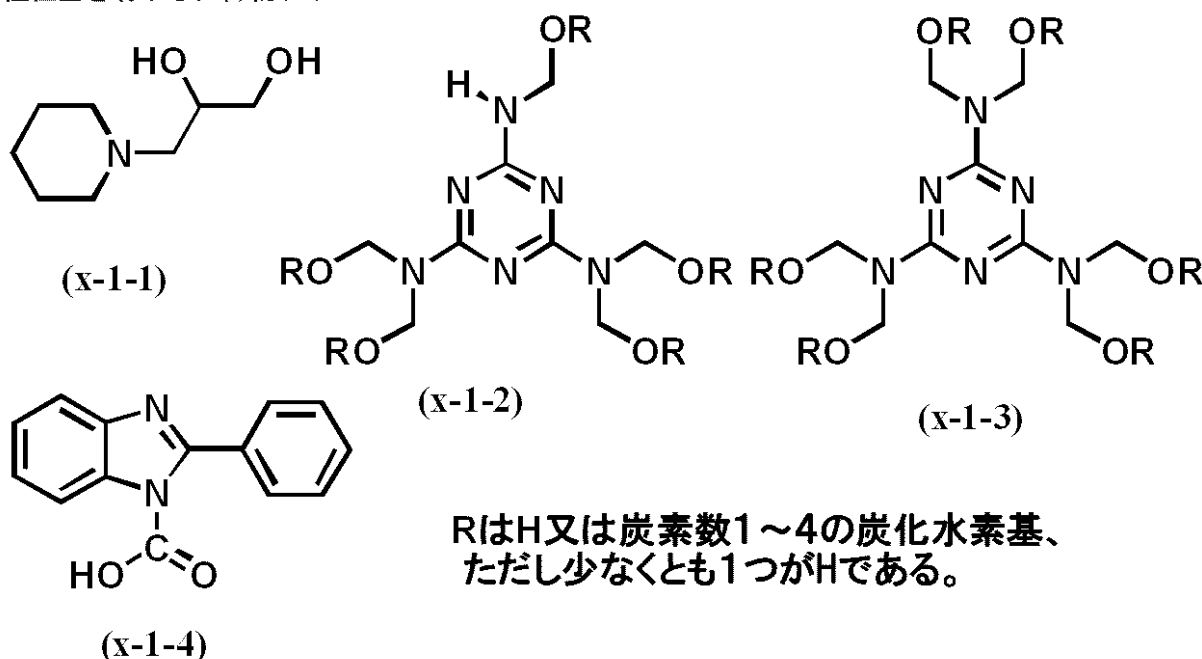
【 0 0 5 3 】

また、上記式 (X - 1) で表される化合物以外の化合物 (B) としては、下記のような化合物が好適に用いられる。

【 0 0 5 4 】

## 【化6】

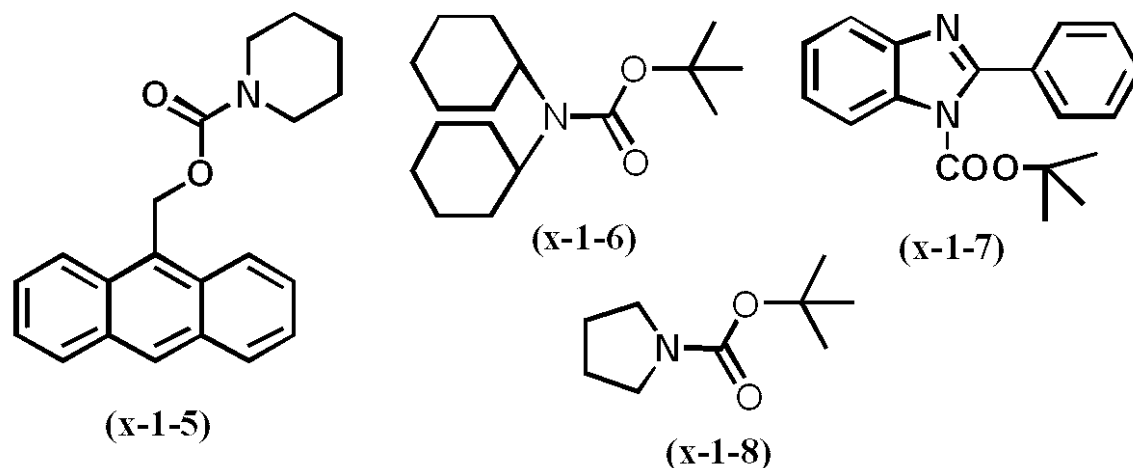
極性を有する化合物(B)



10

20

エステル基を有する化合物(B)



30

## 【0055】

なお、これらの化合物(B)は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。化合物(B)の使用量は、パターン形状を良好にする観点から前記ポリシロキサン(SiO<sub>2</sub>換算)(A)100質量部に対して、通常、1.0～30質量部であり、好ましくは1.0～10質量部である。

## 【0056】

化合物(C)

化合物(C)は、紫外光の照射及び/又は加熱により酸を発生する酸発生化合物であり、この酸発生剤(C)としては、例えば、スルホニウム塩やヨードニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、ジスルホン類やジアゾメタンスルホン類等のスルホン化合物等が挙げられる。

## 【0057】

化合物(C)の具体例としては、例えば、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロ

40

50



エタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2 - ( 3 - テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1<sup>2</sup> , 5 . 1<sup>7</sup> , 1<sup>0</sup> ] ドデカニル ) - 1 , 1 - ジフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム N , N' - ビス ( ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル ) イミデート、トリフェニルスルホニウムサリチレート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムトリシクロ [ 3 . 3 . 1 . 1<sup>3</sup> , 7 ] デカニルジフルオロメタンスルホネート、等のトリフェニルスルホニウム塩化合物；

【 0 0 5 8 】

4 - シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、4 - シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタン  
10  
スルホネート、4 - シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム 2 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - イル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、4 - シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム 2 - ( 3 - テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1<sup>2</sup> , 5 . 1<sup>7</sup> , 1<sup>0</sup> ] ドデカニル ) - 1 , 1 - ジフルオロエタンスルホネート、4 - シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム N , N' - ビス ( ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル ) イミデート、4 - シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート等の 4 - シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム塩化合物；

【 0 0 5 9 】

4 - t - ブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4 - t - ブチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、  
20  
4 - t - ブチルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、4 - t - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム 2 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - イル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、4 - t - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム 2 - ( 3 - テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1<sup>2</sup> , 5 . 1<sup>7</sup> , 1<sup>0</sup> ] ドデカニル ) - 1 , 1 - ジフルオロエタンスルホネート、4 - t - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム N , N' - ビス ( ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル ) イミデート、4 - t - ブチルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート等の 4 - t - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム塩化合物；

【 0 0 6 0 】

トリ ( 4 - t - ブチルフェニル ) スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ  
30  
( 4 - t - ブチルフェニル ) スルホニウムノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、トリ ( 4 - t - ブチルフェニル ) スルホニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、トリ ( 4 - t - ブチルフェニル ) スルホニウム 2 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - イル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、トリ ( 4 - t - ブチルフェニル ) スルホニウム 2 - ( 3 - テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1<sup>2</sup> , 5 . 1<sup>7</sup> , 1<sup>0</sup> ] ドデカニル ) - 1 , 1 - ジフルオロエタンスルホネート、トリ ( 4 - t - ブチルフェニル ) スルホニウム N , N' - ビス ( ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル ) イミデート、トリ ( 4 - t - ブチルフェニル ) スルホニウムカンファースルホネート等のトリ ( 4 - t - ブチルフェニル ) スルホニウム塩化合物；

【 0 0 6 1 】

ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノ  
40  
ナフルオロ - n - ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ - n - オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 2 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - イル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 2 - ( 3 - テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1<sup>2</sup> , 5 . 1<sup>7</sup> , 1<sup>0</sup> ] ドデカニル ) - 1 , 1 - ジフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム N , N' - ビス ( ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル ) イミデート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート等のジフェニルヨードニウム塩化合物；

【 0 0 6 2 】

ビス ( 4 - t - ブチルフェニル ) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス  
50

(4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム ノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム パーフルオロ - n - オクタンスルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム 2 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - イル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム 2 - ( 3 - テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1 <sup>2</sup> , 5 . 1 <sup>7</sup> , 1 <sup>0</sup> ] ドデカニル) - 1 , 1 - ジフルオロエタンスルホネート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム N , N ' - ビス ( ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル) イミデート、ビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム カンファースルホネート等のビス (4 - t - ブチルフェニル) ヨードニウム 塩化合物；

【 0 0 6 3 】

1 - ( 4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム トリフルオロメタンスルホネート、1 - ( 4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム ノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、1 - ( 4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム パーフルオロ - n - オクタンスルホネート、1 - ( 4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム 2 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - イル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - ( 4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム 2 - ( 3 - テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1 <sup>2</sup> , 5 . 1 <sup>7</sup> , 1 <sup>0</sup> ] ドデカニル) - 1 , 1 - ジフルオロエタンスルホネート、1 - ( 4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム N , N ' - ビス ( ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル) イミデート、1 - ( 4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム カンファースルホネート等の 1 - ( 4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル) テトラヒドロチオフェニウム 塩化合物；

【 0 0 6 4 】

1 - ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム トリフルオロメタンスルホネート、1 - ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム ノナフルオロ - n - ブタンスルホネート、1 - ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム パーフルオロ - n - オクタンスルホネート、1 - ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム 2 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - イル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホネート、1 - ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム 2 - ( 3 - テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1 <sup>2</sup> , 5 . 1 <sup>7</sup> , 1 <sup>0</sup> ] ドデカニル) - 1 , 1 - ジフルオロエタンスルホネート、1 - ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム N , N ' - ビス ( ノナフルオロ - n - ブタンスルホニル) イミデート、1 - ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム カンファースルホネート等の 1 - ( 3 , 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム 塩化合物；

【 0 0 6 5 】

N - ( トリフルオロメタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N - ( ノナフルオロ - n - ブタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N - ( パーフルオロ - n - オクタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N - ( 2 - ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 2 - イル - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N - ( 2 - ( 3 - テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1 <sup>2</sup> , 5 . 1 <sup>7</sup> , 1 <sup>0</sup> ] ドデカニル) - 1 , 1 - ジフルオロエタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N - ( カンファースルホニルオキシ) スクシンイミド等のスクシンイミド類化合物；

【 0 0 6 6 】

N - ( トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ( ノナフルオロ - n - ブタンスルホニルオキシ) ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2 , 3 - ジカルボキシイミド、N - ( パーフルオロ - n - オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [ 2 . 2 . 1 ] ヘプト - 5 - エン - 2

10

20

30

40

50

、3-ジカルボキシイミド、N-(2-ピシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2</sup>.5.1<sup>7</sup>.1<sup>0</sup>]ドデカニル)-1,1-ジフルオロエタンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド等のピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド類化合物等が挙げられる。

尚、これらの化合物(C)は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

#### 【0067】

化合物(C)の使用量は、パターン形状を良好にする観点から前記ポリシロキサン(A)100質量部に対して、通常、0.1~30質量部であり、好ましくは0.1~20質量部、さらに好ましくは0.1~10質量部である。

#### 【0068】

本発明では組成物に水を添加してもよい。水を添加すると、ケイ素含有化合物が水和されるため、保存安定性が向上する。また、水を添加すると、成膜時の硬化が促進され、緻密な膜を得ることができる。組成物の溶剤成分における水の含有率は0~30質量%であり、好ましくは0.1~20質量%、さらに好ましくは0.2~10質量%である。水の添加量が多すぎると、保存安定性が悪化したり、塗布膜の均一性が悪くなったりする場合がある。

20

#### 【0069】

##### その他の成分

本発明のポリシロキサン組成物には、更に、 $\alpha$ -ジケトンが含まれていてもよい。 $\alpha$ -ジケトンを用いることにより、塗布性及び保存安定性の向上という効果が得られる。 $\alpha$ -ジケトンとしては、アセチルアセトン、2,4-ヘキサジオン、2,4-ヘプタンジオン、3,5-ヘプタンジオン、2,4-オクタンジオン、3,5-オクタンジオン、2,4-ノナンジオン、3,5-ノナンジオン、5-メチル-2,4-ヘキサジオン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン、1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ヘプタンジオン等の1種または2種以上である。

30

本発明において、膜形成用組成物中の $\alpha$ -ジケトン含有量は、全溶剤の50重量%以下、好ましくは30重量%以下とすることが好ましい。

このような範囲で $\alpha$ -ジケトンを添加すれば、一定の保存安定性が得られるとともに、組成物の塗膜均一性等の特性が低下するおそれが少ない。

#### 【0070】

また、本発明のポリシロキサン組成物には、更に、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤、塩基発生剤等の成分が含まれていてもよい。

前記コロイド状シリカは、高純度の無水ケイ酸を親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30nm、好ましくは10~20nm、固形分濃度が10~40質量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾル、イソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製、オスカル等が挙げられる。これらのコロイド状シリカは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

また、前記コロイド状アルミナとしては、例えば、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132等が挙げられる。これらのコロイド状アルミナは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0071】

前記有機ポリマーとしては、例えば、ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物、糖鎖構造を有する化合物、ビニルアミド系重合体、アクリレート化合物、メタクリレート

50

化合物、芳香族ビニル化合物、デンドリマー、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアリーレン、ポリアミド、ポリキノキサリン、ポリオキサジアゾール、フッ素系重合体等が挙げられる。これらの有機ポリマーは、１種単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、前記界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤等が挙げられる。これらの界面活性剤は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【 0 0 7 2 】

##### ポリシロキサン組成物の製造方法

10

本発明のポリシロキサン組成物の製造方法は特に限定されないが、例えば、ポリシロキサン（Ａ）、化合物（Ｂ）、化合物（Ｃ）及び必要に応じて水、前記他の添加剤を混合し、有機溶剤に溶解または分散して得られる。有機溶剤としては、公知の有機溶剤を用いることができ、加水分解性シラン化合物を加水分解および／または部分縮合する際に用いるものと同様な溶剤を使用することができる。

なお、本発明のポリシロキサン組成物の固形分濃度は、０．５重量％～２０重量％、好ましくは０．６重量％～１５重量％である。

#### 【 0 0 7 3 】

##### レジスト下層膜

本発明の組成物から得られるレジスト下層膜は、レジスト膜や他の下層膜（反射防止膜）との密着性が高く、裾引き等のないボトム形状に優れるレジストパターンが得られるという特徴を有する。そのため、多層レジストプロセスにおいて好適に用いることができる。また、多層レジストプロセスのなかでも、９０ｎｍよりも微細な領域（ＡｒＦ、液浸露光でのＡｒＦ、Ｆ<sub>2</sub>、ＥＵＶ、ナノインプリント）での多層レジストプロセスを用いたパターン形成において、特に好適に用いることができる。

20

このレジスト下層膜は、前述の本発明のポリシロキサン組成物を用いることにより得ることができる。具体的には、レジスト被膜や他の下層膜（反射防止膜）等の表面に塗布することにより、レジスト下層膜形成用組成物の塗膜を形成し、この塗膜を加熱処理することにより、硬化させ、レジスト下層膜（シリコン含有膜）を形成することができる。

ポリシロキサン組成物を塗布する方法としては、スピンコート法、ロールコート法、ディップ法等を利用することができる。

30

また、形成される塗膜の加熱温度は、通常５０～４５０であり、加熱処理後の膜厚は、通常１０～２００ｎｍである。

#### 【 0 0 7 4 】

##### < パターン形成方法 >

本発明のパターン形成方法は、（１）ポリシロキサンと酸拡散制御剤と酸発生剤とを含有するポリシロキサン組成物を、被加工基板上に塗布してシリコン含有膜を形成する工程（以下、単に「工程（１）」という。）と、（２）得られた前記シリコン含有膜上に、レジスト組成物を塗布してレジスト被膜を形成する工程（以下、単に「工程（２）」という。）と、（３）得られた前記レジスト被膜に、フォトリソを透過させることにより選択的に放射線を照射して前記レジスト被膜を露光する工程（以下、単に「工程（３）」という。）と、（４）露光した前記レジスト被膜を現像して、レジストパターンを形成する工程（以下、単に「工程（４）」という。）と、（５）前記レジストパターンをマスク（エッチングマスク）として、前記シリコン含有膜及び前記被加工基板をドライエッチングしてパターンを形成する工程（以下、単に「工程（５）」という。）と、を備える。

40

本発明のパターン形成方法によれば、ドライエッチングプロセスにおいて、被加工基板にレジストパターンを再現性よく忠実に転写することができる。

#### 【 0 0 7 5 】

##### 工程（１）

前記工程（１）では、ポリシロキサンと酸拡散制御剤と酸発生剤とを含有するポリシロ

50

キサン組成物を用いて、被加工基板上にシリコン含有膜を形成する。これにより、被加工基板上に下層膜が形成されたレジスト下層膜付き基板を得ることができる。

工程(1)で用いられるポリシロキサン組成物としては、本発明のポリシロキサン組成物が特に好ましく用いられるが、ポリシロキサン、酸拡散制御剤、酸発生剤いずれも、その構造は特に限定されるものではない。

酸拡散制御剤としては、露光により生じた酸が、工程(1)において得られるシリコン含有膜中に拡散することを防ぐ働きを有する化合物であり、一般に、塩基性化合物が用いられる。特に好ましいものとしては上述した化合物(B)が挙げられるが、その他、化合物(B)以外のアミノ化合物、酸の作用により弱酸を生じて塩基性を喪失するオニウム塩等を用いてもよい。

10

#### 【0076】

前記被加工基板としては、例えば、酸化シリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコン、ポリシロキサン等の絶縁膜、以下、全て商品名で、ブラックダイヤモンド〔AMAT社製〕、シルク〔ダウケミカル社製〕、LKD5109〔JSR社製〕等の低誘電体絶縁膜で被覆したウェハ等の層間絶縁膜を使用することができる。また、この被加工基板としては、配線溝(トレンチ)、プラグ溝(ビア)等のパターン化された基板を用いてもよい。

#### 【0077】

また、前記被加工基板には、予め他の下層膜(前述のポリシロキサン組成物から得られるシリコン含有膜とは異なる他のレジスト下層膜)が形成されていてもよい。

このレジスト下層膜は、レジストパターン形成において、シリコン含有膜及び/又はレジスト被膜が有する機能を更に補ったり、これらが有していない機能を得るために、必要とされる所定の機能(例えば、反射防止機能、塗布膜平坦性、 $CF_4$ 等のフッ素系ガスに対する高エッチング耐性)が付与されたりした膜のことである。

20

#### 【0078】

また、シリコン含有膜とレジストとの密着性をさらに向上させるため、シリコン含有膜表面をメチルシリル処理してもよい。

シリル処理剤としては、例えばアリロキシトリメチルシラン、N,O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、ビス(トリメチルシリル)尿素、トリメチルクロロシラン、N-(トリメチルシリル)アセトアミド、トリメチルシリルアジド、トリメチルシリルシアナニド、N-(トリメチルシリル)イミダゾール、3-トリメチルシリル-2-オキサゾリジノン、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルフォネート、ヘキサメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、ヘキサメチルジシロキサン、N-メチル-N-トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド、(N,N-ジメチルアミノ)トリメチルシラン、ノナメチルトリシラザン、1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、トリメチルヨードシランなどを挙げることが出来る。

30

シリコン含有膜のメチルシリル化は、上記シリル化剤をシリコン含有膜上にディップコートやスピンコートすることや、シリル化剤の蒸気雰囲気中にシリコン含有膜を曝すことによって行うことが出来、さらにはメチルシリル化の後、塗膜を50~300に加熱してもよい。

#### 【0079】

シリコン含有膜は、反射防止膜上に形成することもできる。反射防止膜としては、NFC-HM8006〔JSR(株)製〕等の商品名で市販されている材料が挙げられる。

40

#### 【0080】

前記シリコン含有膜の形成方法は特に限定されないが、例えば、ポリシロキサン組成物を被加工基板上に、スピンコート法等の公知の方法により塗布して形成された塗膜を、露光及び/又は加熱することにより硬化して形成することができる。

この露光に用いられる放射線としては、例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、γ線、分子線、イオンビーム等が挙げられる。

また、塗膜を加熱する際の温度は、特に限定されないが、90~550であることが好ましく、より好ましくは90~450、更に好ましくは90~300である。

50

## 【0081】

尚、前記シリコン含有膜の膜厚は特に限定されないが、100～20,000nmであることが好ましい。

## 【0082】

工程(2)

前記工程(2)では、レジスト組成物を用いて、工程(1)にて得られたシリコン含有膜上にレジスト被膜を形成する。

この工程(2)にて用いられるレジスト組成物としては、例えば、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂を有する化学増幅型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド系感光剤とからなるポジ型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂と架橋剤を含有するネガ型レジスト組成物等を好適例として挙げることができる。また、当該レジストパターンの形成には、微細パターンを形成する手法であるダブルパターニング法、ダブルエクスポージャー法等を適宜用いてもよい。また、特開2008-292975号公報に記載されているような、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂を有するレジスト組成物を、有機溶剤で現像してネガ型パターンを形成する方法を用いてもよく、該方法とダブルエクスポージャー法とを組み合わせ用いてもよい。

10

## 【0083】

また、レジスト組成物の固形分濃度は特に限定されないが、例えば、5～50質量%であることが好ましい。

20

また、レジスト組成物としては、孔径0.2μm程度のフィルターを用いてろ過したものを好適に用いることができる。尚、本発明のパターン形成方法においては、このようなレジスト組成物として、市販品のレジスト組成物をそのまま使用することもできる。

## 【0084】

レジスト組成物を塗布する方法は特に限定されず、例えば、スピンコート法等の従来の方法によって塗布することができる。尚、レジスト組成物を塗布する際には、得られるレジスト被膜が所定の膜厚となるように、塗布するレジスト組成物の量を調整する。

## 【0085】

前記レジスト被膜は、前記レジスト組成物を塗布することによって形成された塗膜をブレベークすることにより、塗膜中の溶媒(即ち、レジスト組成物に含有される溶媒)を揮発させて形成することができる。

30

ブレベークする際の温度は、使用するレジスト組成物の種類等に応じて適宜調整されるが、30～200であることが好ましく、より好ましくは50～150である。

## 【0086】

工程(3)

前記工程(3)では、工程(2)において得られたレジスト被膜に、フォトマスクを透過させることにより選択的に放射線を照射してレジスト被膜を露光する。

## 【0087】

この工程(3)において用いられる放射線としては、レジスト組成物に使用されている酸発生剤の種類に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、線、分子線、イオンビーム等から適切に選択されるが、遠紫外線であることが好ましく、特に、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F<sub>2</sub>エキシマレーザー(波長157nm)、Kr<sub>2</sub>エキシマレーザー(波長147nm)、ArKrエキシマレーザー(波長134nm)、極紫外線(波長13nm等)等を好適例として挙げることができる。

40

また、露光する方法についても特に制限はなく、従来公知のパターン形成において行われる方法に準じて行うことができる。

## 【0088】

工程(4)

前記工程(4)では、工程(3)において露光したレジスト被膜を現像して、レジスト

50

パターンを形成する。

【 0 0 8 9 】

現像に用いる現像液は、使用されるレジスト組成物の種類に応じて適宜選択することができ、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性水溶液を用いることができる。また、これらのアルカリ性水溶液は、水溶性有機溶媒、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類や、界面活性剤を適量添加したものであってもよい。

10

【 0 0 9 0 】

また、ネガ型レジスト組成物の場合には、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ類の水溶液等を用いることができる。

20

【 0 0 9 1 】

さらに、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する樹脂を有するレジスト組成物を有機溶剤で現像してネガ型パターンを形成するために使用し得る有機溶剤系現像液としては、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤等を用いることができる。

【 0 0 9 2 】

例えば、ケトン系溶剤としては、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、アセトン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等を挙げることができる。

30

【 0 0 9 3 】

アルコール系溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、*n*-ヘプチルアルコール、*n*-オクチルアルコール、*n*-デカノール等のアルコールや、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール系溶剤や、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジ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モノエチルエーテル、メトキシメチルブタノール等のグリコールエーテル系溶剤等を挙げることができる。

40

エーテル系溶剤としては、上記グリコールエーテル系溶剤の他、ジオキサン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

アミド系溶剤としては、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。

エステル系溶剤としては、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻

50

酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル等を挙げることができる。

【 0 0 9 4 】

上記の溶剤は、複数混合してもよいし、上記以外の溶剤や水と混合し使用してもよい。

【 0 0 9 5 】

工程（４）においては、前記現像液で現像を行った後、洗浄し、乾燥することによって、前記フォトマスクに対応した所定のレジストパターンを形成することができる。

【 0 0 9 6 】

尚、この工程（４）では、解像度、パターンプロファイル、現像性等を向上させるため、現像を行う前（即ち、工程（３）における露光を行った後）に、ポストベークを行うことが好ましい。このポストベークの温度は、使用されるレジスト組成物の種類等に応じて適宜調整されるが、５０～２００であることが好ましく、より好ましくは８０～１５０である。

【 0 0 9 7 】

#### 工程（５）

前記工程（５）では、工程（４）にて形成したレジストパターンをマスク（エッチングマスク）として、シリコン含有膜及び被加工基板をドライエッチングしてパターンを形成する。尚、他のレジスト下層膜が形成された被加工基板を用いた場合には、シリコン含有膜及び被加工基板と共に該レジスト下層膜もドライエッチングする。

【 0 0 9 8 】

前記ドライエッチングは、公知のドライエッチング装置を用いて行うことができる。

また、ドライエッチング時のソースガスとしては、被エッチ膜の元素組成にもよるが、 $O_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 等の酸素原子を含むガス、 $He$ 、 $N_2$ 、 $Ar$ 等の不活性ガス、 $Cl_2$ 、 $BCl_4$ 等の塩素系ガス、 $H_2$ 、 $NH_3$ のガス等を使用することができる。尚、これらのガスは混合して用いることもできる。

【 0 0 9 9 】

本発明のパターン形成方法では、これまでに説明した工程（１）～（５）を適宜行うことにより、所定の基板加工用のパターンを形成することができる。

【実施例】

【 0 1 0 0 】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例、比較例中の「部」及び「％」は、特に断らない限り質量基準である。尚、本実施例における固形分の含有割合の決定、及び重量平均分子量（ $M_w$ ）の測定は下記の方法により行った。

< 固形分の含有割合の決定 >

シロキサン樹脂溶液 ０．５ｇを３０分間 ２５０ で焼成することで、樹脂溶液 ０．５ｇに対する固形分の重量を測定し、シロキサン樹脂溶液の固形分の含有割合を決定した。

< 重量平均分子量（ $M_w$ ）の測定 >

東ソー社製のGPCカラム（商品名「G2000HXL」２本、商品名「G3000HXL」１本、商品名「G4000HXL」１本）を使用し、流量：１．０mL／分、溶出溶媒：テトラヒドロフラン、カラム温度：４０ の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定した。

【 0 1 0 1 】

[ １ ] 重合体 [ ポリシロキサン（Ａ） ] の合成

後述の各合成例においては、下記構造の単量体を用いて、重合体の合成を行った。

化合物（ $M-1$ ）；テトラメトキシシラン

化合物（ $M-2$ ）；フェニルトリメトキシシラン

化合物（ $M-3$ ）；４－メチルフェニルトリメトキシシラン

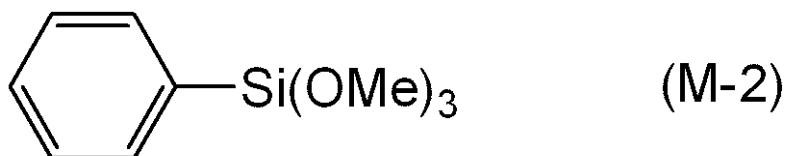
化合物（ $M-4$ ）；１，２－ビス（トリエトキシシリル）ベンゼン

化合物（ $M-5$ ）；メチルトリメトキシシラン

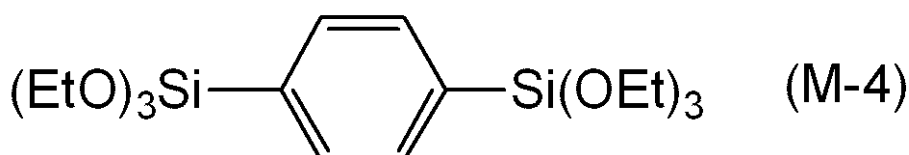
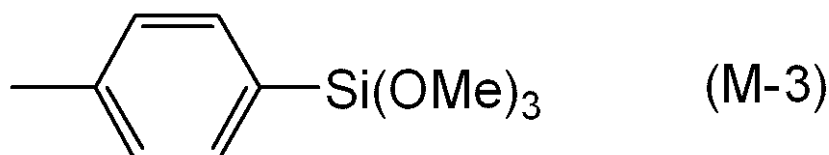


【 0 1 0 2 】

【 化 7 】



10



20



【 0 1 0 3 】

合成例 1 [ ポリシロキサン ( A - 1 ) ]

シュウ酸 1 . 2 8 g を水 1 2 . 8 5 g に加熱溶解させて、シュウ酸水溶液を調製した。その後、テトラメトキシシラン〔前記式 ( M - 1 ) 〕 2 5 . 0 5 g、フェニルトリメトキシシラン〔前記式 ( M - 2 ) 〕 3 . 6 3 g、及びプロピレングリコールモノエチルエーテル 5 7 . 1 9 g を入れたフラスコに、冷却管と、調製したシュウ酸水溶液を入れた滴下ロートをセットした。次いで、オイルバスにて 6 0 に加熱した後、シュウ酸水溶液をゆっくり滴下し、6 0 で 4 時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷してからエバポレーターにセットし、反応により生成したメタノールを除去して樹脂溶液 9 7 . 3 g を得た。この樹脂溶液中における固形分をポリシロキサン ( A - 1 ) とする。

30

得られた樹脂溶液中の固形分の含有割合は 1 8 . 0 % であった。また、得られたポリシロキサンの重量平均分子量 ( M w ) は 2 0 0 0 であった。

【 0 1 0 4 】

合成例 2 [ ポリシロキサン ( A - 2 ) ]

テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 2 . 9 2 g を水 8 . 7 5 g に加熱溶解させて、テトラアンモニウムヒドロキシド水溶液を調製した。その後、調製したテトラアンモニウムヒドロキシド水溶液 1 1 . 6 7 g、水 4 . 5 3 g、及びメタノール 2 0 g を入れたフラスコに、冷却管と、テトラメトキシシラン〔前記式 ( M - 1 ) 〕 1 0 . 6 6 g、4 - メチルフェニルトリメトキシシラン〔前記式 ( M - 3 ) 〕 2 . 1 2 g、メチルトリメトキシシラン〔前記式 ( M - 4 ) 〕 2 . 7 2 g、及びメタノール 2 0 g を入れた滴下ロートをセットした。次いで、オイルバスにて 5 0 に加熱した後、モノマーのメタノール溶液をゆっくり滴下し、5 0 で 2 時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷した。

40

50

その後、無水マレイン酸 4.39 g を、水 16.14 g、及びメタノール 16.14 g に溶解させて別途調製したマレイン酸メタノール溶液 36.67 g に対し、上述のように放冷した反応液を滴下し、30 分間攪拌した。次いで、4-メチル-2-ペンテノン 50 g を添加してからエバポレーターにセットし、反応溶媒及び反応により生成したメタノールを除去して 4-メチル-2-ペンテノン樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液を分液ロートへ移してから、水 80 g を添加して 1 回目の水洗を行い、水 40 g を添加して 2 回目の水洗を行った。その後、分液ロートよりフラスコへ移した 4-メチル-2-ペンテノン樹脂溶液に、プロピレングリコール-1-エチルエーテル 50 g を添加してからエバポレーターにセットし、4-メチル-2-ペンテノンを除去して樹脂溶液 51 g を得た。この樹脂溶液中における固形分をポリシロキサン (A-2) とする。

10

得られた樹脂溶液中の固形分の含有割合は 14.5 % であった。また、得られたポリシロキサンの重量平均分子量 (Mw) は 4000 であった。

# 【0105】

合成例 3 ~ 9 [ポリシロキサン (A-3) ~ (A-5)]

<ポリシロキサン (A-3) ~ (A-5)>

表 1 に示す各単量体を、表 1 に示す配合量で用いた以外は、合成例 1 と同様の手法にて、ポリシロキサン (A-3) ~ (A-5) を合成した。

得られた樹脂溶液の固形分の含有割合と、得られたポリシロキサンの重量平均分子量 (Mw) を、合成例 1、2 と共に表 1 にまとめて示す。

# 【0106】

20

## 【表 1】

	ポリシロキサン	単量体 1	仕込み量 (mol%)	単量体 2	仕込み量 (mol%)	単量体 3	仕込み量 (mol%)	Mw	固形分濃度 (%)
合成例	1	A-1	M-1	90	M-2	10	—	2000	18
	2	A-2	M-1	70	M-3	10	M-5	4000	18
	3	A-3	M-1	95	M-2	5	—	2000	18
	4	A-4	M-1	80	M-4	10	M-5	4000	18
	5	A-5	M-5	100	—	—	—	1800	18

# 【0107】

30

## [2] ポリシロキサン組成物の製造

前述の各合成例で得られたポリシロキサン (A) [ポリシロキサン (A-1) ~ (A-5)]、化合物 (B) [化合物 (B-1) ~ (B-6)]、化合物 (C) [化合物 (C-1) ~ (C-3)]、水及び有機溶媒 (E) [有機溶媒 (E-1) ~ (E-2)] を用いて、下記のように、実施例 1 ~ 14 及び比較例 1 ~ 5 のポリシロキサン組成物 (塗工液 1 ~ 19) を調製した。用いた化合物 (B)、化合物 (C) 及び有機溶媒 (E) は下記のとおりである。

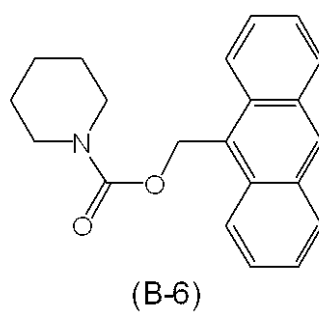
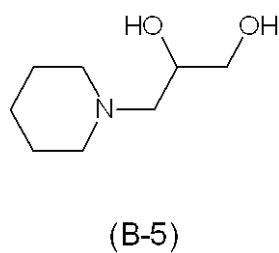
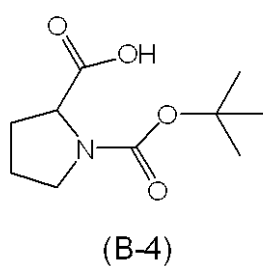
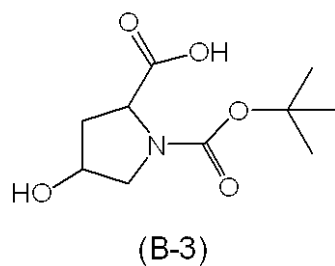
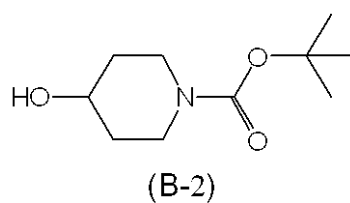
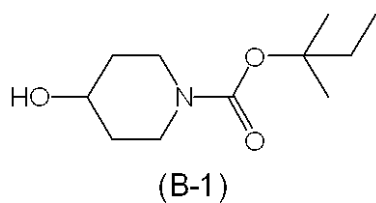
# 【0108】

<化合物 (B)>

# 【0109】

40

## 【化 8】

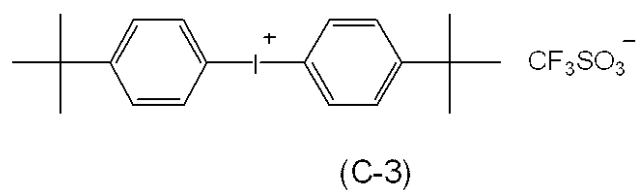
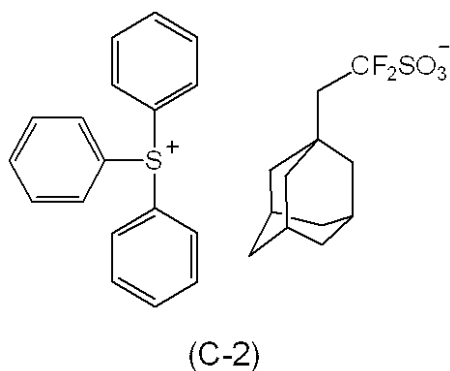
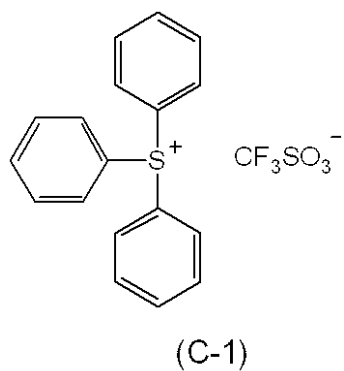


## 【 0 1 1 0 】

&lt; 化合物 ( C ) &gt;

## 【 0 1 1 1 】

## 【化 9】



## 【 0 1 1 2 】

&lt; 有機溶剤 ( E ) &gt;

( E - 1 ) : プロピレングリコールモノエチルエーテル

( E - 2 ) : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

## 【 0 1 1 3 】

10

20

30

40

50

## &lt; 実施例 1 &gt;

表 2 に示すように、合成例 1 で得られたポリシロキサン (A - 1) 9 . 4 0 部、化合物 (B - 1) 0 . 0 5 部、化合物 (C - 1) 0 . 0 5 部、水、有機溶媒 (E - 1) 2 1 . 7 5 部、及び有機溶媒 (E - 2) 6 8 . 7 5 部に溶解させた後、この溶液を孔径 0 . 2  $\mu$ m のフィルターでろ過して、実施例 1 のポリシロキサン組成物を得た。

## &lt; 実施例 2 ~ 1 6 及び比較例 1 ~ 4 &gt;

表 2 に示す割合で各成分を用いる以外は実施例 1 と同じ要領にて、実施例 2 ~ 1 2 及び比較例 1 ~ 3 のポリシロキサン組成物を調製した。

【 0 1 1 4 】

【表 2】

		ポリシロキサン				化合物(B)		化合物(C)		溶剤(D)			
		種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)
実 施 例	1	A-1	9.40	-	-	B-1	0.05	C-1	0.05	D-1	21.75	D-2	68.75
	2	A-1	9.40	-	-	B-2	0.05	C-1	0.05	D-1	21.75	D-2	68.75
	3	A-1	9.40	-	-	B-3	0.05	C-1	0.05	D-1	21.75	D-2	68.75
	4	A-1	9.40	-	-	B-4	0.05	C-1	0.05	D-1	21.75	D-2	68.75
	5	A-1	9.40	-	-	B-5	0.05	C-1	0.05	D-1	21.75	D-2	68.75
	6	A-1	9.40	-	-	B-6	0.05	C-1	0.05	D-1	21.75	D-2	68.75
	7	A-1	9.40	-	-	B-1	0.05	C-2	0.05	D-1	21.75	D-2	68.75
	8	A-1	9.40	-	-	B-1	0.05	C-3	0.05	D-1	21.75	D-2	68.75
	9	A-1	8.93	A-5	0.47	B-1	0.05	C-1	0.05	D-1	21.75	D-2	68.75
	10	A-2	9.40	-	-	B-1	0.05	C-1	0.05	D-1	21.75	D-2	68.75
	11	A-3	9.40	-	-	B-1	0.05	C-1	0.05	D-1	21.75	D-2	68.75
	12	A-4	9.40	-	-	B-1	0.05	C-1	0.05	D-1	21.75	D-2	68.75
比 較 例	1	A-1	9.40	-	-	-	-	-	-	D-1	21.78	D-2	68.82
	2	A-1	9.40	-	-	B-1	0.05	-	-	D-1	21.77	D-2	68.78
	3	A-1	9.40	-	-	-	-	C-1	0.05	D-1	21.77	D-2	68.78

【 0 1 1 5 】

## &lt; レジスト下層膜の形成とその評価 &gt;

シリコンウェハー上に、実施例及び比較例で得られた組成物を、スピンコート法により塗布した。(スピンコートには、商品名「CLEAN TRACK ACT12 (東京エレクトロン(株)製)」を使用した。以下、特に記載のないものについては同じ。)得られた塗膜に対して220 のホットプレートで1分間PBを行い、レジスト下層膜を形成した。得られたレジスト下層膜の膜厚を膜厚測定装置(商品名「M-2000D」、J. A. WoolIAM社製)で測定したところ30nmであった。得られたレジスト下層膜について、以下に示す方法でレジスト下層膜の評価を行った。

## (基板反射率)

各シリコン含有膜、下層膜形成用組成物(商品名「NFC HM8006」、JSR(株)製)、レジスト材料それぞれの屈折率パラメーター(n)及び消衰係数(k)を高速分光エリプソメーター「M-2000」(J. A. WoolIAM社製)により測定し、この測定値を元にシュミレーションソフト「プロリス」(KLA-Tencor社製)を用いて、NA1.3、Dipole条件下におけるレジスト材料/各シリコン含有膜/下層膜形成用組成膜を積層させた膜の基板反射率を求めた。反射率が1%以下は「 $\square$ 」、1%を超える場合を「 $\times$ 」とした。

## (酸素エッチング耐性)

レジスト下層膜を、ドライエッチング装置(東京エレクトロン製、Telius SCCM)を用いて、100Wで120秒間O<sub>2</sub>処理し、処理前後の膜厚差を測定した。両者の差が10nm未満の場合は酸素エッチング耐性は非常に良好であり、10~15nmの範囲内である場合は使用可能な範囲、15nmを超える場合は不良であると評価できる。

【 0 1 1 6 】

(リソグラフィー評価、アルカリ水溶液現像)

12インチシリコンウェハ上に、下層反射防止膜(商品名「HM8006」、JSR(株)製)をスピコートした後、PB(250、60秒)を行うことにより膜厚100nmの塗膜を形成した。該塗膜上に、実施例又は比較例で調製した組成物をスピコートし、PB(220、60秒)した後、冷却(23、60秒)することにより膜厚30nmのレジスト下層膜を形成した。次いで、レジスト組成物(商品名「ARF AR2772 JN」、JSR(株)製)を該レジスト下層膜上にスピコートし、PB(100、60秒)した後、冷却(23、30秒)することにより膜厚100nmのレジスト層を形成した。更に、形成したレジスト膜上に上層膜形成組成物を、商品名「Lithius Pro-i(東京エレクトロン(株)製)」を使用してスピコートし、PB(90、60秒)を行うことにより膜厚90nmの上層膜を形成した。

10

【0117】

次いで、ArF液浸露光装置(商品名「S610C」、NIKON社製)を使用し、NA:1.30、Dipoleの光学条件にて、42nmライン/84nmピッチ形成用のマスクサイズのマスクを介して露光した。商品名「Lithius Pro-i」のホットプレート上でPEB(100、60秒)をし、冷却(23、30秒)した後、現像カップのLDノズルにて、TMAH水溶液を現像液としてパドル現像(30秒間)し、超純水でリンスした。2000rpm、15秒間振り切りでスピンドライすることにより、42nmライン/84nmピッチのレジストパターンが形成された評価用基板を得て、後述のとおり、最小倒壊前寸法とパターン形状の評価を行った。該評価用基板のレジストパ

20

【0118】

上記評価用基板を得た際に、ラインの線幅が42nmであり、隣り合うライン間の距離(スペース)が84nm(ライン・アンド・スペースが1対2)であるレジストパターンを形成した露光量( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )を最適露光量として、該最適露光量よりも段階的に大きな露光量で順次露光を行った。このとき、得られるパターンの線幅は次第に細くなるため、ある露光量に対応する線幅で最終的にレジストパターンの倒壊が観察される。そこで、レジストパターンの倒壊が確認されない最大の露光量に対応する線幅を最小倒壊前寸法(nm)と定義してパターン倒れ耐性の指標とした。最小倒壊前寸法の評価基準は、30nm以下の場合は良好、30nmを超え40nm以下の範囲内である場合は使用可能な範囲、40nmを超える場合は不良である。30nmから40nm以下の場合は「○」、40nmより大きい場合・パターン倒れにより評価不可能の場合は「×」とした。パターン形状はレジストパターンのボトムに裾引きがない場合を「○」、パターン倒れ又は裾引きがある場合を「×」と評価した。

30

【0119】(リソグラフィー評価、有機溶剤現像)

12インチシリコンウェハ上に、反射防止膜形成材料(商品名「HM8006」、JSR(株)製)をスピコートした後、PB(250、60秒)を行うことにより膜厚100nmの反射防止膜を形成した。該膜上に、ポリシロキサン組成物をスピコートし、PB(220、60秒)した後、冷却(23、60秒)することにより膜厚30nmのレジスト下層膜を形成した。次いで、感放射線性樹脂組成物を該レジスト下層膜上にスピコートし、PB(90、60秒)した後、冷却(23、30秒)することにより膜厚100nmのレジスト膜を形成した。

40

【0120】

次いで、ArF液浸露光装置(商品名「S610C」、NIKON社製)を使用し、NA:1.30、Dipoleの光学条件にて、40nmライン/80nmピッチ形成用のマスクサイズのマスクを介して露光した。商品名「Lithius Pro-i」のホットプレート上でPEB(100、60秒)をし、冷却(23、30秒)した後、酢酸ブチルを現像液としてパドル現像(30秒間)し、メチルイソブチルカルビノール(MI

50

BC) でリンスした。2000rpm、15秒間振り切りでスピンドライすることにより、40nmライン/80nmピッチのレジストパターンが形成された評価用基板を得て、後述のとおり、最小倒壊前寸法とパターン形状の評価を行った。該評価用基板のレジストパターンの測長及び観察には走査型電子顕微鏡(商品名「CG-4000」、日立ハイテクノロジー社製)を用いた。

#### 【0121】

上記評価用基板を得た際に、ラインの線幅が42nmであり、隣り合うライン間の距離(スペース)が80nm(ライン・アンド・スペースが1対2)であるレジストパターンを形成した露光量( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )を最適露光量として、該最適露光量よりも段階的に小さな露光量で順次露光を行った。このとき、得られるパターンの線幅は次第に細くなるため、ある露光量に対応する線幅で最終的にレジストパターンの倒壊が観察される。そこで、レジストパターンの倒壊が確認されない最大の露光量に対応する線幅を最小倒壊前寸法(nm)と定義してパターン倒れ耐性の指標とした。最小倒壊前寸法の評価基準は、30nm以下の場合良好、30nmを超え40nm以下の範囲内である場合は使用可能な範囲、40nmを超える場合は不良である。30nmから40nm以下の場合「○」、40nmより大きい場合・パターン倒れにより評価不可能の場合は「×」とした。パターン形状はレジストパターンのボトムに裾引きがない場合を「○」、パターン倒れ又は裾引きがある場合を「×」と評価した。

得られた各評価結果を併せて表3に記載する。

#### 【0122】

【表3】

		基板 反射率	酸素 アッシング 耐性	アルカリ水溶液現像		有機溶剤現像	
				最小倒壊 前寸法	パターン 形状	最小倒壊 前寸法	パターン 形状
実 施 例	1	○	3	○	○	○	○
	2	○	3	○	○	○	○
	3	○	3	○	○	○	○
	4	○	3	○	○	○	○
	5	○	3	○	○	○	○
	6	○	3	○	○	○	○
	7	○	3	○	○	○	○
	8	○	3	○	○	○	○
	9	○	5	○	○	○	○
	10	○	3	○	○	○	○
	11	○	3	○	○	○	○
	12	○	5	○	○	○	○
比 較 例	1	○	3	×	×	×	×
	2	○	3	○	○	×	×
	3	○	3	×	×	○	○

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0123】

本発明のレジスト下層用組成物は、反射防止性能に優れることに加え、化学増幅型レジストとの密着性に優れ、レジストを露光した後に使用する現像液に対する耐性に優れ、現像後のレジスト残りが少なく、パターン転写性が高い。また、レジスト材料の感度、解像性、露光マージン、パターン形状も満足するであるという効果を奏するものである。特に、多層レジストプロセスのなかでも、60nmよりも微細な領域(ArF、液浸露光でのArF、F<sub>2</sub>、EUV、ナノインプリント)での多層レジストプロセスを用いたパターン形成において好適に用いることができる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 8 G 77/04 (2006.01) C 0 8 G 77/04

(72)発明者 庵野 祐亮  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R株式会社内  
(72)発明者 出井 慧  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R株式会社内  
(72)発明者 森 隆  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R株式会社内

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特開2005-283991(JP,A)  
特開2000-356854(JP,A)  
国際公開第2004/076535(WO,A1)  
特開平10-268520(JP,A)  
特開2006-251646(JP,A)  
特開2005-266474(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
C 0 8 L 8 3 / 0 0 - 8 3 / 1 6  
C 0 8 G 7 7 / 0 0 - 7 7 / 6 2  
C 0 8 K 5 / 0 0 - 5 / 5 9  
G 0 3 F 7 / 0 0 - 7 / 4 2  
H 0 1 L 2 1 / 0 0 - 2 1 / 9 8