(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年9月6日(06.09.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/167771 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) *G03F 7/26* (2006.01)
C08G 77/24 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/006430

(22) 国際出願日： 2019年2月21日(21.02.2019)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-035469 2018年2月28日(28.02.2018) JP

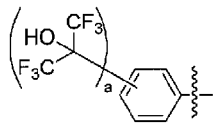
(71) 出願人: セントラル硝子株式会社 (CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部５２５３番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 中辻 惇也 (NAKATSUJI, Junya); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目１７番地５ セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP). 山中 一広 (YAMANAKA, Kazuhiro); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目１７番地５ セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 小林 博通, 外 (KOBAYASHI, Hiromichi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町１番２９号 掖済会ビル ＳＨＩＧＡ内外国特許事務所内 Tokyo (JP).

(54) **Title:** SILICON-CONTAINING LAYER-FORMING COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING PATTERN-EQUIPPED SUBSTRATE WHICH USES SAME

(54) 発明の名称： 珪素含有層形成組成物およびそれを用いたパターン付き基板の製造方法



(57) **Abstract:** Provided is a silicon-containing layer-forming composition for forming a silicon-containing layer which exhibits a reflection-preventing function when exposed via a multilayer resist method, and exhibits a slow etching speed in response to an oxygen-based gas plasma and a fast etching speed in response to a fluorine-based gas plasma when dry etching. This silicon-containing layer-forming composition contains a polysiloxane compound (A) containing a structural unit represented by formula (1), and also contains a solvent (B). (1): $[(R^1)_bR^2_mSiO_{n/2n/2}]$ [In the formula, R^1 is a group represented by the formula. (a is an integer of 1-5, and the wavy line represents the atomic bonding between the intersecting line segments.) Each R^2 independently represents a hydrogen atom, an alkyl group having a carbon number of 1-3, inclusive, a phenyl group, a hydroxy group, an alkoxy group having a carbon number of 1-3, inclusive, or a fluoroalkyl group having a carbon number of 1-3, inclusive. b is an integer of 1-3, m is an integer of 0-2, n is an integer of 1-3, and b+m+n=4.]

(57) 要約：多層レジスト法における露光時の反射防止機能を有し、ドライエッチング時にフッ素系ガスのプラズマに対してはエッチング速度が速く、酸素系ガスのプラズマに対しては遅い珪素含有層を形成するための珪素含有層形成組成物を提供する。式（１）で表される構造単位を含むポリシロキサン化合物（Ａ）と、溶剤（Ｂ）を含む、珪素含有層形成組成物。［$(R^1)_bR^2_mSiO_{n/2n/2}$］（１）［式中、R^1は下式で表される基である。（ａは１～５の整数である。波線は交差する線分が結合手であることを示す。）R^2はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数１以上、３以下のアルキル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数１以上、３以下のアルコキシ基または炭素数１以上３以下のフルオロアルキル基であり、ｂは１～３の整数、ｍは０～２の整数、ｎは１～３の整数であり、ｂ＋ｍ＋ｎ＝４である。］

WO 2019/167771 A1

［続葉有］

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

珪素含有層形成組成物およびそれを用いたパターン付き基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体製造工程の微細加工に用いられる多層レジスト法における多層膜の中間層に用いることのできる珪素含有層形成組成物およびそれを用いたパターン付き基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ＬＳＩ（Large Scale Integration）の高集積化およびパターンの微細化が進んでいる。ＬＳＩの高集積化およびパターンの微細化は、リソグラフィにおける光源の短波長化およびそれに対応したレジストの開発によって進んできた。通常、ＬＳＩ製造において、リソグラフィに従い、基板上に露光現像し形成したレジストパターンを介して、基板を塩素系ガスまたはフッ素系ガスを用いドライエッチングしパターンを転写することで、パターン形成基板が製造される。この際、レジストには、これらガスに対しエッチング耐性を有する化学構造の樹脂が用いられる。

[0003] このようなレジストには、高エネルギー線の照射により、露光部が可溶化するポジ型レジスト、露光部が不溶化するネガ型レジストがあり、そのいずれかが用いられる。その際、高エネルギー線としては、高圧水銀灯が発するｇ線（波長４６３ｎｍ）、ｉ線（波長３６５ｎｍ）、ＫｒＦエキシマレーザーが発振する波長２４８ｎｍもしくはＡｒＦエキシマレーザーが発振する波長１９３ｎｍの紫外線、または極端紫外光（以下、ＥＵＶと呼ぶことがある）等が用いられる。

[0004] 半導体製造工程においては、基板上に形成したレジストパターンを介して基板をドライエッチングする際に、レジストの厚みによりエッチング時間等のエッチング条件を調製している。

[0005] しかしながら、特許文献１に記載の様に、レジストパターンのパターン幅

が細くアスペクト比が大きいと、リソグラフィにおいて、アルカリ現像液を用いた現像工程、その後の水洗乾燥工程でパターンが崩壊することがある。また、エッチング時間が長くなると、パターンが崩壊することがある。また、レジストのエッチング耐性を挙げることには限りがある。

[0006] 特許文献１には、パターン崩壊を解決する方法として、多層レジスト法が記載される。多層レジスト法においては、上層をレジスト層としその下側に中間層および下層を有する多層膜を基板上に形成し、露光、現像およびドライエッチングにより基板にパターンを形成する。多層レジスト法は、パターンマスクを介してレジストからなる上層（以下、レジスト層と呼ぶことがある）を露光後、アルカリ水溶液にて現像しレジストパターンを形成した後、レジストパターンを介して露出した中間層をドライエッチングし中間層にパターンを得、さらに中間層のパターンを介して露出した樹脂からなる下層（以下、有機層と呼ぶことがある）をドライエッチングし有機層にパターンを得、さらに有機層のパターンを介して露出した基板をドライエッチングし、最終的に基板にパターンを形成する多段階の方法である。中間層は複数の層であってよく、各々の層を個別にドライエッチングしてもよい。

[0007] 特許文献２～３においては、このような多層レジスト法の中間層として珪素含有層を使用することが記載される。特許文献２においては珪素含有層としてSiO_2を使用することが開示され、特許文献３においては珪素含有層にＳｉＯＮを使用することが開示される。さらに、特許文献２～３の実施例においては、これら珪素含有層を使用し基板にパターンを形成する際はリソグラフィに従い、露光現像して得たレジスト層のパターンを介してフッ素系ガスのプラズマで珪素含有層をドライエッチングして珪素含有中間層にパターンを得、次いで、珪素含有層のパターンを介して酸素系ガスのプラズマで下層のノボラック樹脂層（有機層）をドライエッチングして、ノボラック樹脂層にパターンを得たことが記載される。

[0008] 中間層または下層をドライエッチングする際に微細なパターンを得るために、珪素含有中間層にはフッ素系ガスのプラズマに対してはエッチング速度

が速く、酸素系ガスのプラズマに対してはエッチング速度が遅いことが求められる。なお、本明細書において、フッ素系ガスと酸素系ガスのエッチング速度比のことをエッチング選択性と呼び、速度比が大きいことをエッチング選択性に優れるという。

[0009] 特許文献１には、多層レジスト法において珪素含有中間層として用いる、フッ素系ガスのプラズマに対してはエッチング速度が速く、酸素系ガスのプラズマに対してはエッチング速度が遅く、エッチング選択性に優れた熱硬化性ケイ素含有膜形成用組成物が開示されている。

[0010] 特許文献３には、多層レジスト法を用いたリソグラフィにより、レジスト層にパターンを形成する場合、露光時の入射光と、本入射光が中間層、有機層または基板で反射した反射光が干渉し定在波を生じ、レジストパターンにラフネス（凹凸）が発生する問題が記載されている。

[0011] 中間層に反射防止機能を備えることができれば、定在波が生じることなく、ラフネスのない微細なレジストパターンを得ることができる。反射防止機能を持ちながらも、レジスト層とのエッチング速度が異なり、フッ素ガスに対するエッチング速度が速い中間層が求められている。

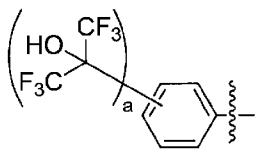
[0012] 特許文献４には、多層レジスト法に用いる反射防止機能を備える中間層として、光吸収性のある芳香族構造を含有した珪素含有中間層が開示されている。

[0013] また、特許文献５には、アルカリ現像液に可溶且つ優れた耐熱性を有するヘキサフルオロイソプロパノール基［２－ヒドロキシ－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル基］（－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$ＯＨ、以下、ＨＦＩＰ基と呼ぶことがある）含有ポリシロキサン高分子化合物、およびその前駆体としてのＨＦＩＰ基含有珪素化合物が開示されている。

[0014] また、特許文献６には、ポジ型感光性樹脂組成物として、分子内に以下の構造を有するポリシロキサン化合物と、光酸発生剤もしくはキノンジアジド化合物と、溶剤とを少なくとも含むポジ型感光性樹脂組成物が開示されており、本ポジ型感光性樹脂組成物を用い形成された膜は耐熱性と耐熱透明性を

有することが記載されている。

[化1]



（Ｘはそれぞれ独立に、水素原子または酸不安定性基であり、ａは１～５の整数である。波線は交差する線分が結合手であることを示す。）

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特開２０１２－５３２５３号公報

特許文献2：特開平７－１８３１９４号公報

特許文献3：特開平７－１８１６８８号公報

特許文献4：特開２００５－１５７７９号公報

特許文献5：特開２０１４－１５６４６１号公報

特許文献6：特開２０１５－１２９９０８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものである。

[0017] 本発明は、多層レジスト法を用いるリソグラフィにおいて、上層レジスト層にレジストパターンを形成した後のドライエッチングでは、フッ素系ガスのプラズマに対してエッチング速度が速く、酸素系ガスのプラズマに対してエッチング速度が遅く、優れたエッチング選択性を有する珪素含有層を形成するための珪素含有層形成組成物を提供することを目的とする。

[0018] さらに、本発明は、多層レジスト法を用いるリソグラフィにおいて、上層レジスト層に微細なパターン形成を行うために有用な反射防止機能を有する珪素含有層を中間層として形成するための、珪素含有層形成組成物を提供す

ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0019] 多層レジスト法において、中間層に用いる珪素化合物に芳香族構造を導入することで中間層に反射防止機能を付与することができる（特許文献４）。しかしながら、本発明者が芳香族環を有する珪素化合物を含む珪素含有層形成組成物を調製し、基板上に膜を形成し確認したところ、所望の速度より、フッ素系ガスのプラズマによるエッチング速度が遅く、多層レジスト法の中間層として酸素系ガスのプラズマによるエッチング速度との優れたエッチング選択性が得られなかった（[実施例]の表１における比較例１参照）。

[0020] 本発明者らが鋭意検討したところ、さらにＨＦＩＰ基を導入した芳香族環を有するポリシロキサン化合物を含む珪素含有層形成組成物を調製し、基板上に膜を形成し確認したところ、意外なことに、芳香環にＨＦＩＰ基を導入していないポリシロキサン化合物を用いた場合に比べ、フッ素系ガスのプラズマによるエッチング速度が速く、酸素系ガスのプラズマによるエッチング速度は同等で、多層レジスト法の中間層としての優れたエッチング選択性が得られた（[実施例]の表１における実施例１～３、比較例１参照）。尚、本発明において、シロキサン結合を含む高分子化合物をポリシロキサン化合物と呼ぶ。

[0021] 本発明は、以下の発明１～１０を含む。

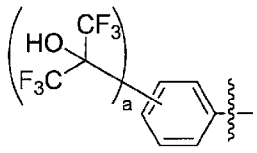
[0022] ［発明１］

基板上に形成される多層膜において、中間層として珪素含有層を形成するための、式（１）で表される構造単位を含むポリシロキサン化合物（Ａ）と、溶剤（Ｂ）を含む、珪素含有層形成組成物。

［$(R^1)_bR^2_mSiO_{n/2}$］ （１）

［式中、R^1は下式で表される基である。

[化2]



（ａは１～５の整数である。波線は交差する線分が結合手であることを示す。）

R^2はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数１以上、３以下のアルキル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数１以上、３以下のアルコキシ基または炭素数１以上、３以下のフルオロアルキル基であり、ｂは１～３の整数、ｍは０～２の整数、ｎは１～３の整数であり、ｂ＋ｍ＋ｎ＝４である。]

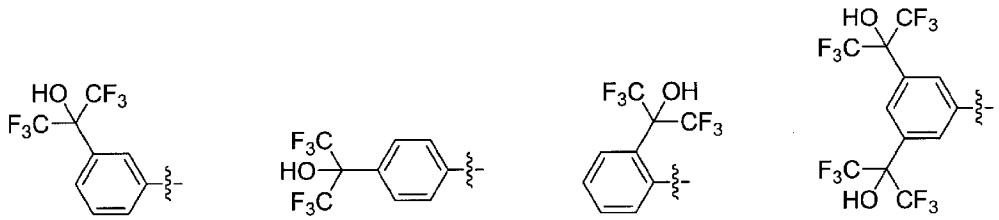
[0023] ［発明２］

ａが１または２である、発明１の珪素含有層形成組成物。

[0024] ［発明３］

R^1が下記のいずれかである、発明１または発明２の珪素含有層形成組成物。

[化3]



（波線は交差する線分が結合手であることを示す。）

[0025] ［発明４］

ｂが１である、発明１～３の珪素含有層形成組成物。

[0026] ［発明５］

ｎが１～３である、発明１～４の珪素含有層形成組成物。

[0027] ［発明６］

ポリシロキサン化合物（Ａ）が、さらに、式（２）で表される構造単位を含む、発明１～５の珪素含有層形成組成物。

［Ｓｉ（Ｒ^{4}）$_{p}$Ｏ$_{q/2}$］ （２）

［式中、Ｒ^{4}は互いに独立に、水素原子、炭素数１以上、３以下のアルキル基、フェニル基、炭素数１以上、３以下のアルコキシ基または炭素数１以上、３以下のフルオロアルキル基であり、ｐは０～３の整数、ｑは１～４の整数であり、ｐ＋ｑ＝４である。］

[0028] ［発明７］

基板上に有機層と、有機層上の発明１～６の珪素含有層形成組成物の硬化物を用いた珪素含有中間層と、該珪素含有中間層上のレジスト層からなる３層膜を有する基板。

[0029] ［発明８］

発明７の基板に対して、フォトマスクを介しレジスト層を高エネルギー線で露光後、レジスト層を塩基水溶液で現像してパターンを得る第１の工程と、

レジスト層のパターンを介して、珪素含有中間層のドライエッチングを行い珪素含有中間層にパターンを得る第２の工程と、

珪素含有中間層のパターンを介して、有機層のドライエッチングを行い有機層にパターンを得る第３の工程と、

有機層のパターンを介して、基板のドライエッチングを行い基板にパターンを得る第４の工程と、を含む、パターン付き基板の製造方法。

[0030] ［発明９］

第２の工程において、フッ素系ガスにより珪素含有中間層のドライエッチングを行い、

第３の工程において、酸素系ガスにより有機層のドライエッチングを行い、

第４の工程において、フッ素系ガスまたは塩素系ガスにより基板のドライ

エッチングを行う、発明８のパターン付き基板の製造方法。

[0031] ［発明１０］

高エネルギー線が、波長１０ｎｍ以上、４００ｎｍ以下の紫外線である、発明８のパターン付き基板の形成方法。

発明の効果

[0032] 本発明の珪素含有層形成組成物は、ＨＦＩＰ基を導入した芳香族環を持つポリシロキサン化合物を含むことにより、多層レジスト法におけるドライエッチングにおいて、フッ素系ガスのプラズマに対してはエッチング速度が速く、酸素系ガスのプラズマに対してエッチング速度が遅く、優れたエッチング選択性を有する珪素含有中間層を形成することができる。

[0033] さらに、本発明の珪素含有層形成組成物が含むポリシロキサン化合物は構造中に芳香環を含むので、多層レジスト法を用いたリソグラフィにおいて、上層レジスト層に微細なパターン形成を行うための反射防止機能を有する珪素含有中間層を形成することができる。

発明を実施するための形態

[0034] 以下、本発明における珪素含有層形成組成物、および当該組成物を用いたパターン付き基板の製造方法について詳細に説明する。

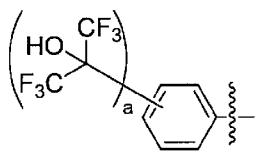
[0035] １．珪素含有層形成組成物

本発明の珪素含有層形成組成物は、式（１）で表される構造単位（以下、構造単位（１）と呼ぶことがある）を含むポリシロキサン化合物（Ａ）と、溶剤（Ｂ）を含む。

［$(R^1)_bR^2_mSiO_{n/2}$］ （１）

［式中、R^1は下式で表される基である。

[化4]



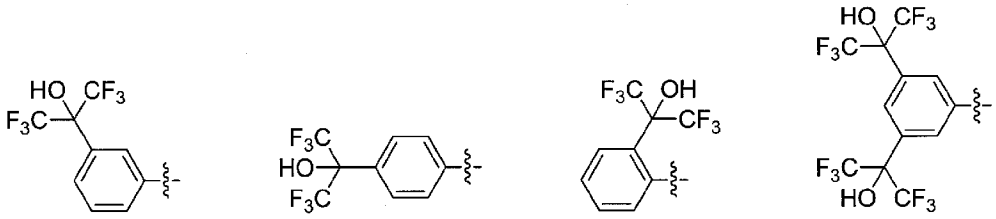
（ａは１～５の整数である。波線は交差する線分が結合手であることを示す。本明細書において同じ。）

R^2はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数１以上、３以下のアルキル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数１以上、３以下のアルコキシ基または炭素数１以上、３以下のフルオロアルキル基であり、ｂは１～３の整数、ｍは０～２の整数、ｎは１～３の整数であり、ｂ＋ｍ＋ｎ＝４である。］

[0036] ［ポリシロキサン化合物（Ａ）］

上記式（１）で表されるポリシロキサン化合物（Ａ）において、R^1は下記のいずれかの基であるのが好ましい。

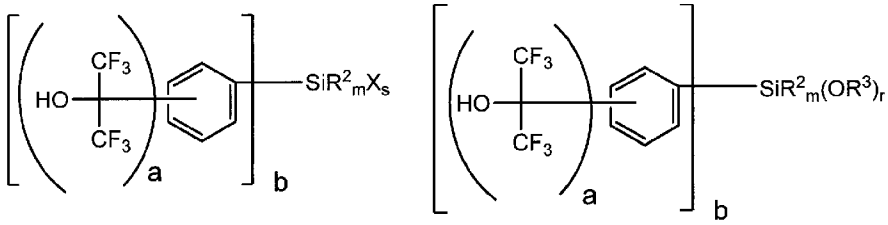
[化5]



（波線は交差する線分が結合手であることを示す。）

[0037] ポリシロキサン化合物（Ａ）は、以下に示す、式（３）で表されるＨＦＩＰ基含有芳香族アルコキシシラン類（以下、ＨＦＩＰ基含有芳香族アルコキシシラン（３）と呼ぶことがある）、または式（４）で表されるＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン類（以下、ＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（４）と呼ぶことがある）あるいはこれらの混合物を加水分解重縮合することにより得られる。

[化6]



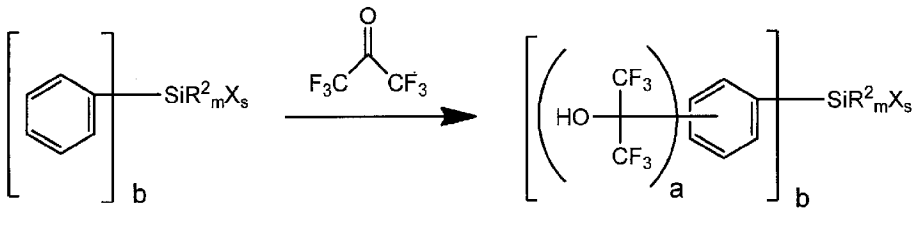
（4） （3）

（式中、R^2はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数１以上、３以下のアルキル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数１以上、３以下のアルコキシ基または炭素数１以上、３以下のフルオロアルキル基であり、Ｘはハロゲン原子であり、ａは１～５の整数、ｂは１～３の整数、ｍは０～２の整数、ｓは１～３の整数、ｒは１～３の整数であり、ｂ＋ｍ＋ｓ＝４またはｂ＋ｍ＋ｒ＝４である。）

[0038] １－１．ＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（４）の合成

最初に、芳香族ハロシラン（５）を原料とし、ＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（４）を合成する工程について説明する。反応容器内に芳香族ハロシラン（５）およびルイス酸触媒を採取、混合し、ヘキサフルオロアセトンを導入して反応を行い、反応物を蒸留精製することでＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（４）を得ることができる。

[化7]



（5） （4）

（式中、R^2はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数１以上、３以下のアルキル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数１以上、３以下のアルコキシ基また

は炭素数１以上、３以下のフルオロアルキル基であり、Ｘはハロゲン原子であり、ａは１～５の整数、ｂは１～３の整数、ｍは０～２の整数、ｓは１～３の整数であり、ｂ＋ｍ＋ｓ＝４である。）

[0039] ［芳香族ハロシラン（５）］

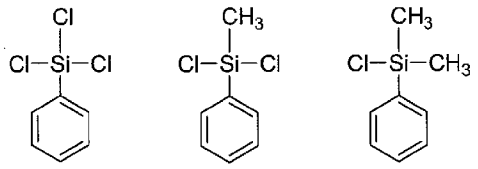
原料として用いられる芳香族ハロシラン（５）は、フェニル基、およびハロゲン原子が珪素原子に直接結合した構造を有する。

[0040] 芳香族ハロシラン（５）は珪素原子に直接結合した基、R^2を有していてもよく、R^2としては、炭素数１以上、３以下のアルキル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数１以上、３以下のアルコキシ基または炭素数１以上３以下のフルオロアルキル基を挙げることができる。このような基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、ネオペンチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基、１，１，１－トリフルオロプロピル基、パーフルオロヘキシル基またはパーフルオロオクチル基を例示することができる。その中でも、入手のしやすさから、置換基R^2としてはメチル基が好ましい。

[0041] 芳香族ハロシラン（５）中のハロゲン原子Ｘとしてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が上げられるが、入手のし易さおよび化合物の安定性から、Ｘは塩素原子であることが好ましい。

[0042] 芳香族ハロシラン（５）として、好ましくは以下のハロシランを例示することができる。

[化8]



[0043] ［ルイス酸触媒］

本反応に用いるルイス酸触媒は特に限定はなく、例えば、塩化アルミニウム、塩化鉄（ＩＩＩ）、塩化亜鉛、塩化スズ（ＩＩ）、四塩化チタン、臭化

アルミニウム、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体、フッ化アンチモン、ゼオライト類または複合酸化物が挙げられる。その中でも塩化アルミニウム、塩化鉄（ＩＩＩ）、三フッ化ホウ素が好ましく、さらに本反応での反応性が高いことから、塩化アルミニウムが特に好ましい。ルイス酸触媒の使用量は、特に限定されるものではないが、式（５）で表される芳香族ハロシラン１モルに対して、０．０１モル以上、１．０モル以下である。

[0044] ［有機溶剤］

本反応では原料の芳香族ハロシラン（５）が液体の場合は、特に有機溶媒を使用せずに反応を行うことができる。しかしながら、芳香族ハロシラン（５）が固体の場合または反応性が高い場合は、有機溶媒を用いてもよい。有機溶剤としては、芳香族ハロシラン（５）が溶解し、ルイス酸触媒およびヘキサフルオロアセトンと反応しない溶媒であれば特に制限はなく、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、アセトニトリル、ニトロメタン、クロロベンゼンまたはニトロベンゼンを例示することができる。これらの溶媒は単独で、または混合して用いてもよい。

[0045] ［ヘキサフルオロアセトン］

本反応に用いるヘキサフルオロアセトンについては、ヘキサフルオロアセトン、またはヘキサフルオロアセトン３水和物等の水和物が挙げられるが、反応の際に水分が混入すると収率が低下することから、ヘキサフルオロアセトンをガスとして使用することが好ましい。使用するヘキサフルオロアセトンの量は、芳香環に導入するＨＦＩＰ基の数にもよるが、原料の芳香族ハロシラン（５）中に含まれるフェニル基１モルに対して、１モル当量以上、６モル当量以下が好ましい。また、フェニル基中にＨＦＩＰ基を３個以上導入しようとする場合、過剰のヘキサフルオロアセトン、多量の触媒、長い反応時間を必要とするため、使用するヘキサフルオロアセトンの量は原料の芳香族ハロシラン（５）中に含まれるフェニル基１モルに対して、２．５モル当量以下にし、フェニル基へのＨＦＩＰ基導入数を２個以下に抑えることがよ

り好ましい。

[0046] ［反応条件］

本発明のＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（４）を合成する際は、ヘキサフルオロアセトンの沸点が－２８℃であるので、ヘキサフルオロアセトンを反応系内に留めるために、冷却装置または密封反応器を使用することが好ましく、特に密封反応器を使用することが好ましい。密封反応器（オートクレーブ）を使用して反応を行う場合は、最初に芳香族ハロシラン（５）とルイス酸触媒を密封反応器内に入れ、次いで、密封反応器内の圧力が０．５ＭＰａを越えないようにヘキサフルオロアセトンのガスを導入することが好ましい。

[0047] 本反応における最適な反応温度は、使用する原料の芳香族ハロシラン（５）の種類によって大きく異なるが、－２０℃以上、８０℃以下の範囲で行なうことが好ましい。また、芳香環上の電子密度が大きく、求電子性が高い原料ほど、より低温で反応を行なうことが好ましい。可能な限り低温で反応を行なうことで、反応時のＰｈ－Ｓｉ結合の開裂を抑制することができ、ＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（４）の収率が向上する。

[0048] 反応時間に特別な制限はないが、ＨＦＩＰ基の導入量、温度または用いる触媒の量等により適宜選択される。具体的には、反応を十分進行させる点で、ヘキサフルオロアセトン導入後、１時間以上、２４時間以下が好ましい。

[0049] ガスクロマトグラフィー等、汎用の分析手段により、原料が十分消費されたことを確認した後、反応を終了することが好ましい。反応終了後、濾過、抽出、蒸留等の手段により、ルイス酸触媒を除去することで、ＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（４）を得ることができる。

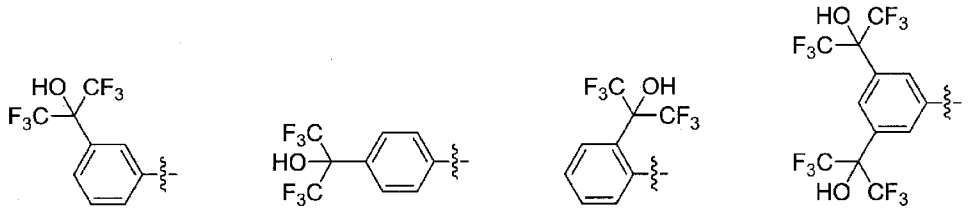
[0050] １－２．ＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（４）

ＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（４）は、ＨＦＩＰ基および珪素原子が芳香環に直接結合した構造を有する。

[0051] ＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（４）はＨＦＩＰ基の置換数や置換位置が異なる異性体を複数有する混合物として得られる。ＨＦＩＰ基の置換数や

置換位置が異なる異性体の種類およびその存在比は原料の芳香族ハロシラン（５）の構造や反応させたヘキサフルオロアセトンの当量により異なるが、主な異性体として以下のいずれかの部分構造を有する。

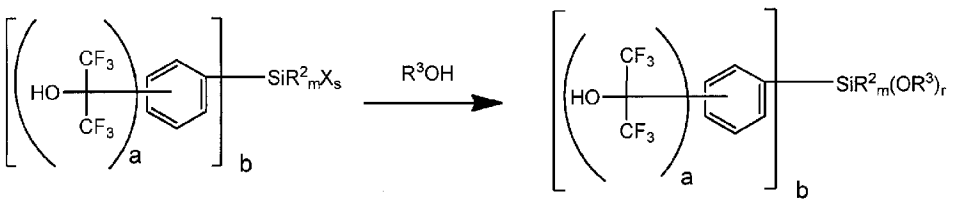
[化9]



[0052] １－３．ＨＦＩＰ基含有芳香族アルコキシシラン（３）の合成

次いで、ＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（４）を原料とし、ＨＦＩＰ基含有芳香族アルコキシシラン（３）を得る工程について説明する。具体的には、反応容器内にＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（４）およびアルコール（以下の反応式に記載のR^3OHを指す）を採取、混合し、クロロシランをアルコキシシランに変換する以下の反応を行い、反応物を蒸留精製することでＨＦＩＰ基含有芳香族アルコキシシラン（３）を得ることができる。

[化10]



（４） （３）

（式中、R^2、R^3、Ｘ、ａ、ｂ、ｍ、ｓ、ｒは前述のとおりであり、ｂ＋ｍ＋ｓ＝４またはｂ＋ｍ＋ｒ＝４である。）

[0053] 原料であるＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（４）は、異性体混合物に精密蒸留等を行ない分離した各種異性体、または分離をせずに異性体混合物を

そのままを使用することができる。

[0054] ［アルコール］

アルコールは目的とするアルコキシシランによって、適宜選択される。R^3としては、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３、４の分岐状のアルキル基であり、アルキル基中の水素原子の全てまたは一部がフッ素原子と置換されていてもよい。具体的には。メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、２－フルオロエタノール、２，２，２－トリフルオロエタノール、３－フルオロプロパノール、３，３－ジフルオロプロパノール、３，３，３－トリフルオロプロパノール、２，２，３，３－テトラフルオロプロパノール、２，２，３，３，３－ペンタフルオロプロパノールまたは１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロパノールを例示することができる。特に好ましくは、メタノールまたはエタノールである。アルコールを反応させる際に、水分が混入していると、ＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（４）の加水分解反応や縮合反応が進行してしまい、目的のＨＦＩＰ基含有芳香族アルコキシシラン（３）の収率が低下することから、含有する水分量の少ないアルコールを用いることが好ましい。具体的には５質量％以下が好ましく、さらに好ましくは１質量％以下である。

[0055] ［反応］

本発明のＨＦＩＰ基含有芳香族アルコキシシラン（４）を合成する際の反応方法は、特に限定されることはないが、典型的な例としてはＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（２）にアルコール（３）を滴下して反応させる方法、またはアルコール（３）にＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（２）を滴下して反応させる方法がある。

[0056] 使用するアルコール（３）の量は特に制限はないが、反応が効率よく進行する点で、ＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（２）に含まれるＳｉ－Ｘ結合に対し１モル当量以上、１０モル当量以下が好ましく、さらに好ましくは１モル当量以上、３モル当量以下である。

[0057] アルコール（３）またはＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（２）の添加時

間には特に制限はないが、１０分以上、２４時間以下が好ましく、３０分以上、６時間以下がさらに好ましい。また、滴下中の反応温度については、反応条件によって最適な温度が異なるが、具体的には０℃以上、７０℃以下が好ましい。

[0058] 滴下終了後に撹拌を継続しながら熟成を行うことで、反応を完結させることができる。熟成時間には特に制限はなく、望みの反応を十分進行させる点で、３０分以上、６時間以下が好ましい。また熟成時の反応温度は、滴下時と同じか、滴下時よりも高いことが好ましい。具体的には１０℃以上、８０℃以下が好ましい。

[0059] アルコール（３）とＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（２）の反応性は高く、速やかにハロゲノシリル基がアルコキシシリル基に変換されるが、反応の促進や副反応の抑制のために、反応時に発生するハロゲン化水素の除去を行うことが好ましい。ハロゲン化水素の除去方法としてはアミン化合物、オルトエステル、ナトリウムアルコキシド、エポキシ化合物、オレフィン類等、公知のハロゲン化水素捕捉剤の添加のほか、加熱、または乾燥窒素のバブリングによって生成したハロゲン化水素ガスを系外に除去する方法がある。これらの方法は単独で行なってもよく、あるいは複数組み合わせて行なってもよい。

[0060] ハロゲン化水素捕捉剤としては、オルトエステルまたはナトリウムアルコキシドを挙げることができる。オルトエステルとしては、オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチル、オルトギ酸トリプロピル、オルトギ酸トリイソプロピル、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル、オルトプロピオン酸トリメチル、またはオルト安息香酸トリメチルを例示することができる。入手が容易であることから、好ましくは、オルトギ酸トリメチルまたはオルトギ酸トリエチルである。ナトリウムアルコキシドとしては、ナトリウムメトキシドまたはナトリウムエトキシドを例示することができる。

[0061] アルコール（３）とＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（２）の反応は、溶媒で希釈してもよい。用いる溶媒は、用いるアルコール（３）およびＨＦＩ

Ｐ基含有芳香族ハロシラン（２）と反応しないものなら特に制限はなく、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、１，２－ジメトキシエタン、または１，４－ジオキサン等を用いることができる。これらの溶媒を単独で、または混合して用いてもよい。

[0062] ガスクロマトグラフィー等、汎用の分析手段により、原料であるＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（４）が十分消費されたことを確認した後、反応を終了することが好ましい。反応終了後、濾過、抽出、蒸留等の手段により、精製を行なうことで、ＨＦＩＰ基含有芳香族アルコキシシラン（３）を得ることができる。

[0063] ＨＦＩＰ基含有芳香族アルコキシシラン（３）の内、芳香環を１つ含有する、式（３）のｂが１である式（３－１）で表されるＨＦＩＰ基含有芳香族アルコキシシランは、特許文献５に記載の製造方法に従い、ＨＦＩＰ基とＹ基が置換したベンゼンと、アルコキシヒドロシランを原料とし、ロジウム、ルテニウム、イリジウム等の遷移金属触媒を用いたカップリング反応でも製造することができる。

[化11]



（３－１）

（式中、R^{1A}はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数１以上、３以下のアルキル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数１以上、３以下のアルコキシ基または炭素数１以上、３以下のフルオロアルキル基であり、R^{2A}は、それぞれ独立に、炭素数１～４の直鎖状または炭素数３、４の分岐状のアルキル基であり、アルキル基中の水素原子の全てまたは一部がフッ素原子と置換されていて

もよく、Ｙは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、－ＯＳＯ$_2$（ｐ－$C_6H_4CH_3$）基、または－ＯＳＯ$_2$ＣＦ$_3$基であり、ａａは１～５の整数、ｍｍは０～２の整数、ｒｒは１～３の整数であり、ｍｍ＋ｒｒ＝３である）

[0064] １－４．ポリシロキサン化合物（Ａ）の合成

前記の方法で合成された、ＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（４）、またはＨＦＩＰ基含有芳香族アルコキシシラン（３）、あるいはこれらの混合物を加水分解重縮合することで、ポリシロキサン化合物（Ａ）が得られる。

[0065] 本加水分解重縮合反応は、加水分解性シランの加水分解および縮合反応における一般的な方法で行うことができる。具体的には、ＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（４）、またはＨＦＩＰ基含有芳香族アルコキシシラン（３）、あるいはこれらの混合物を反応容器内に採取した後、加水分解するための水、必要に応じて重縮合反応を進行させるための触媒、および反応溶媒を反応器内に加え撹拌し、必要に応じて加熱を行い、加水分解および重縮合反応を進行させることで、ポリシロキサン化合物（Ａ）が得られる。

[0066] ＜触媒＞

重縮合反応を進行させるための触媒に特に制限はないが、酸触媒、塩基触媒を挙げることができる。酸触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、カンファースルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トシル酸、ギ酸、または多価カルボン酸、あるいはこれら酸の無水物を例示することができる。塩基触媒としては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、または炭酸ナトリウムを例示することができる。

[0067] ＜反応溶媒＞

前記加水分解および縮合反応では、必ずしも反応溶媒を用いる必要はなく、原料化合物、水、触媒を混合し、加水分解縮合することができる。一方、

反応溶媒を用いる場合、その種類は特に限定されるものではない。中でも、原料化合物、水、触媒に対する溶解性から、極性溶媒が好ましく、さらに好ましくはアルコール系溶媒である。アルコール系溶媒しては、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、または２－ブタノールを例示することができる。

[0068] １－５．構造単位（２）

本発明の珪素含有層形成組成物が含むポリシロキサン化合物（Ａ）は、さらに、式（２）で表される構造単位（以下、構造単位（２）と呼ぶことがある）を含んでいてもよい。

［Ｓｉ（R^4）$_pO_{q/2}$］　　（２）

［式中、R^4は互いに独立に、水素原子、炭素数１以上、３以下のアルキル基、フェニル基、炭素数１以上、３以下のアルコキシ基または炭素数１以上、３以下のフルオロアルキル基であり、ｐは０～３の整数、ｑは１～４の整数であり、ｐ＋ｑ＝４である。］

[0069] ポリシロキサン化合物（Ａ）の合成において、ポリシロキサン化合物（Ａ）の原料化合物として、ＨＦＩＰ基含有芳香族ハロシラン（４）またはＨＦＩＰ基含有芳香族アルコキシシラン（３）に、上記の構造単位（２）を与えるクロロシラン、アルコキシシラン、またはシリケートオリゴマーを加えて共重合してもよい。

[0070] ［クロロシラン］

クロロシランとしては、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジプロピルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ビス（３，３，３－トリフルオロプロピル）ジクロロシラン、メチル（３，３，３－トリフルオロプロピル）ジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、プロピルトリクロロシラン、イソプロピルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、トリフルオロメチルトリクロロシラン、ペンタフルオロエチルトリクロロシラン、３，３，３－トリフルオロプロピルトリクロロシラン、またはテトラクロロシランを例示することができる。

[0071] ［アルコキシシラン］

アルコキシシランとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ビス（３，３，３－トリフルオロプロピル）ジメトキシシラン、メチル（３，３，３－トリフルオロプロピル）ジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、イソプロピルトリプロポキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、プロピルトリイソプロポキシシラン、イソプロピルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、ペンタフルオロエチルトリメトキシシラン、３，３，３－トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、３，３，３－トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、またはテトライソプロポキシシランを例示することができる。

[0072] ［シリケートオリゴマー］

シリケートオリゴマーはテトラアルコキシシランを加水分解重縮合させることで得られるオリゴマーであり、市販品としては、商品名シリケート４０（平均５量体、多摩化学工業株式会社製）、エチルシリケート４０（平均５量体、コルコート株式会社製）、シリケート４５（平均７量体、多摩化学工業株式会社製）、Ｍシリケート５１（平均４量体、多摩化学工業株式会社製

）、メチルシリケート５１（平均４量体、コルコート株式会社製）、メチルシリケート５３Ａ（平均７量体、コルコート株式会社製）、エチルシリケート４８（平均１０量体、コルコート株式会社）、ＥＭＳ－４８５（エチルシリケートとメチルシリケートの混合品、コルコート株式会社製）等を例示することができる。

[0073] １－６．溶剤（Ｂ）

本発明の珪素含有層形成組成物には、ポリシロキサン化合物（Ａ）に加え溶剤（Ｂ）を使用する。溶剤（Ｂ）としては、ポリシロキサン化合物（Ａ）を溶解または分散し、析出させるものでなければよく、エステル系、エーテル系、アルコール系、ケトン系、またはアミド系溶剤を挙げることができる。

[0074] ［エステル系溶剤］

エステル系溶剤としては、酢酸エステル類、塩基性エステル類または環状エステル類を挙げることができる。酢酸エステル類としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、ＰＧＭＥＡと呼ぶことがある）、塩基性エステル類として乳酸エチル、環状エステル類としてγ－ブチロラクトンを例示することができる。

[0075] ［エーテル系溶剤］

エーテル系溶剤としては、ブタンジオ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モノメチルエーテル、ブタンジオールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ブタンジオールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテルを例示することができる。

[0076] ［アルコール系溶剤］

アルコール系溶剤には、グリコール類を挙げることができる。グルコール類としては、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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオー

ル、ペンタンジオールを例示することができる。

[0077] ［ケトン系溶剤］

ケトン系溶剤としては、環状ケトンであるシクロヘキサノンを例示することができる。

[0078] ［アミド系溶剤］

アミド系溶剤としては、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドンを例示することができる。

[0079] 本発明の珪素含有層形成組成物が含む溶剤（Ｂ）としては、半導体産業で一般的に使用されることより、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、ＰＧＭＥＡと呼ぶことがある）を用いることが好ましい。

[0080] 本発明の珪素含有層形成組成物が含む溶剤（Ｂ）の量は、ポリシロキサン化合物（Ａ）１００質量部に対して２００質量部以上、１００，０００質量部以下であり、好ましくは、４００質量部以上、５０，０００質量部以下である。２００質量部より少ないと、ポリシロキサン化合物（Ａ）が析出することがあり、１００，０００質量部より多いと薄すぎて中間層を形成することが容易ではない。

[0081] １－７．その他の成分

本発明の珪素含有層形成組成物の成分として、ポリシロキサン（Ａ）、溶剤（Ｂ）の他に、必要に応じて他の成分を加えてもよい。他の成分としては界面活性剤、シランカップリング剤を挙げることができ、これらの他の成分を複数含んでいてもよい。

[0082] 本発明の珪素含有層形成組成物の成分として、界面活性剤は、膜形成時の消泡およびレベリングの効果が期待でき、シランカップリング剤は上層のレジスト層、下層の有機層との密着性が期待できる。

[0083] ［界面活性剤］

界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、または含フッ素オルガノシロキサン系化合物を

挙げることができる。

[0084] ［シランカップリング剤］

シランカップリング剤としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、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－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、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－トリエトキシシリル－Ｎ－（１，３－ジメチル－ブチリデン）プロピルアミン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル） エチルトリエトキシシラン、［（３－エチル－３－オキセタニル）メトキシ］プロピルトリメトキシシラン、［（３－エチル－３－オキセタニル）メトキシ］プロピルトリエトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、３－ウレイドプロピルトリエトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸、またはＮ－ｔｅｒｔ－ブチル－３－（３－トリメトキシシリルプロピル）コハク酸イミドを例示することができる。

[0085] また、本発明の珪素含有層形成組成物は、多層膜レジスト法のレジスト層

としても用いることができる。本発明の珪素含有層形成組成物をレジスト層に用いる場合は、露光により酸を発生する光酸発生剤、酸の拡散を抑制する塩基性物質、露光によりインデンカルボン酸を形成するキノンジアジド化合物、酸の作用によりベースポリマーと反応する架橋剤等をさらなる成分として加える。このようにして、露光によってレジストとしての機能を発現するようにし、前記有機層と組み合わせる。リソグラフィに従い、本発明の珪素含有層組成物を含むレジスト層に露光によりパターンを得た後、パターンを介して、酸素系ガスのプラズマによりドライエッチングを行い、有機層にパターンを形成し、パターン形成された有機層を介して、フッ素系ガスまたは塩素系ガスのプラズマにより基板のドライエッチングを行うことにより、目的物であるパターンが形成された基板が得られる。

[0086] ２．珪素含有層形成組成物を用いたパターン付き基板の製造方法

多層レジスト法においては、レジスト層（上層）、中間層および有機層（下層）からなる多層膜を、基板上に形成し、パターン付き基板を製造する。前述したように、リソグラフィに従い、レジスト層のパターン形成後、前記パターンをマスクとし、中間層、有機層へのドライエッチングを経て、最終的にパターンが転写された基板が得られる。本発明の珪素含有層形成組成物は、上記中間層として用いることができる。

[0087] すなわち、本発明のパターン付き基板の製造方法は、

有機層と、有機層上に本発明の珪素含有層形成組成物の硬化物を用いて形成された珪素含有中間層と、該珪素含有中間層上に形成されたレジスト層からなる３層膜を有する多層膜付き基板に対して、フォトマスクを介しレジスト層を高エネルギー線で露光後、レジスト層を塩基水溶液で現像してパターンを得る第１の工程と、

レジスト層のパターンを介して、珪素含有中間層のドライエッチングを行い珪素含有中間層にパターンを得る第２の工程と、

珪素含有中間層のパターンを介して、有機層のドライエッチングを行い有機層にパターンを得る第３の工程と、

有機層のパターンを介して、基板のドライエッチングを行い基板にパターンを得る第４の工程と、を含む。

[0088] 第２の工程において、フッ素系ガスにより珪素含有中間層のドライエッチングを行うことが好ましい。第３の工程において、酸素系ガスにより有機層のドライエッチングを行うことが好ましい。第４の工程において、フッ素系ガスまたは塩素系ガスにより基板のドライエッチングを行うことが好ましい。

[0089] 以下、各要素について、詳細に説明する。

[0090] ［基板］

基板材料としては、シリコン、アモルファスシリコン、多結晶シリコン、シリコン酸化物、窒化シリコン、酸化窒化シリコン等からなる板、これら板上に、タングステン、タングステン－シリコン、アルミニウム、銅等の金属膜を形成した板、低誘電率膜、絶縁膜を形成した板が挙げられる。板上に形成される膜は、通常、５０ｎｍ以上、２００００ｎｍ以下の膜厚である。

[0091] これら板上に、前記多層膜として、有機層（下層）、その上に本発明の珪素含有層形成組成物を用いた中間層、その上にレジスト層（上層）を順次形成し、上記多層膜付き基板を得る。

[0092] ［有機層（下層）］

基板上に、有機層として、ビスフェノール構造またはフルオレン構造を有する、ノボラック樹脂あるいはポリイミド樹脂からなる膜を有機層として最初に形成する。これら樹脂を含む有機層形成組成物をスピンコート等で基板上に塗布することで有機層の形成が可能である。有機層に芳香環を構造中に有することで、レジスト層にパターン形成するためレジスト層を露光する際の反射防止機能だけでなく、その後の工程であるレジスト層に得られたパターンを介してフッ素系ガスによる中間層をドライエッチングする際にフッ素系ガスのプラズマに対する十分なエッチング耐性を発現する。有機層の厚みは、ドライエッチングの際のエッチング条件により異なり、特に限定されるものではないが、通常、５ｎｍ以上、２００００ｎｍ以下に形成する。

[0093] ［中間層］

前記有機層の上に、本発明の珪素含有層形成組成物をスピンコート等で塗布することで中間層の形成が可能である。形成後は、有機層（下層）と中間層が混じり合うミキシング防止のため、１００℃以上、４００℃以下に加熱し、硬化させることが好ましい。中間層の厚みは、ドライエッチングの際に用いるフッ素系ガスの種類およびエッチング条件により異なり、特に限定されるものではないが、通常、５ｎｍ以上、２００ｎｍ以下に形成する。

[0094] 本発明の珪素含有層形成組成物を用い形成された中間層は構造中に芳香環を有することから、レジスト層の露光時に充分な反射防止機能を発現し、レジスト層にラフネスを抑えたパターンが得られる。さらに、中間層は構造中にＨＦＩＰ基を有しＨＦＩＰ基中の水酸基がパターン形成されたレジスト層との密着性に寄与することから、パターンが微細、またはアスペクト比が大きくてもパターン崩壊が起こり難い。

[0095] ［レジスト層（上層）］

前記中間層の上に、レジスト組成物をスピンコート等で製膜してレジスト層を形成することで多層膜が完成する。リソグラフィに従い、得られたレジスト層に、フォトマスクを介して、高エネルギー線、例えば、前述のｇ線、ｉ線、ＫｒＦエキシマレーザー光、ＡｒＦエキシマレーザーまたはＥＵＶ等の紫外線を用い露光し、露光部を現像液に可溶化（ポジ型レジストの場合）、または不溶化（ネガ型の場合）することで、レジスト層にパターンを得る。ポジ型レジストにおいて、通常、現像液にはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを用いる。レジスト組成物としては前記紫外光に対して感度のあるレジスト層を形成できればよく、紫外光の波長によって適宜選択することができる。本発明のパターン付き基板の形成方法において、上記高エネルギー線が、波長１０ｎｍ以上、４００ｎｍ以下の紫外線であることが好ましい。

[0096] レジスト組成物は、レジストベース樹脂に加え、露光により酸を発生する光酸発生剤、酸の拡散を抑制する塩基性物質を加えた公知のレジストを使用

することができる。ベース樹脂に加え、露光により酸を発生する光酸発生剤、酸の拡散を抑制する塩基性物質を加えた公知のレジストを使用することができる。

[0097] ベース樹脂としては、ポリメタクリレート、環状オレフィンとマレイン酸無水物の共重合体、環状オレフィンとマレイン酸無水物の共重合体、ポリノルボルネン、ポリヒドロキシスチレン、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、マレイミド樹脂、ポリイミド、ポリベンズオキサゾール、ポリシロキサン、またはポリシルセスキオキサンを例示することができる。

[0098] 光酸発生材としては、露光によりインデンカルボン酸を形成するキノンジアジド化合物を例示することができる。ネガ型レジストの場合は、酸の作用によりベース樹脂と反応する架橋剤等の添加剤を加える。

[0099] ［パターン形成］

レジスト層に形成されたパターンにおいて、現像液に溶解除去された部位は中間層が露わになっている。中間層が露わになった部位に、フロン系ガス等のフッ素系ガスのプラズマにより、ドライエッチングを行う。ドライエッチングにおいて、本発明の珪素含有層形成組成物から形成された中間層は、フッ素系ガスのプラズマに対するエッチング速度が速く、パターンを形成するレジスト層はエッチング速度が遅く、充分なエッチング選択性が得られる。

[0100] 次いで、レジスト層に形成されたパターンをマスクとして用いることで、パターンを中間層に転写する。

[0101] 次いで、パターン形成された中間層をマスクとして、エッチングガスには、酸素系ガスのプラズマを用い、有機層のドライエッチングを行う。この様にして、有機層に転写されたパターンが形成される。

[0102] 最後に、パターン形成された有機層を、フッ素系ガスまたは塩素系ガスのプラズマにより基板のドライエッチングを行うことにより、目的物であるパターンが形成された基板が得られる。

[0103] ［エッチングガス］

本発明のパターン付き基板の製造方法で使用されるフッ素系ガスとしては、炭化水素の水素原子をフッ素原子で置換したガスを挙げることができ、CF_4、CHF_3を例示することができる。酸素系ガスとしては、O_2、CO、CO_2を挙げることができ、安全性から、O_2、CO、CO_2が好ましい。

実施例

[0104] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0105] 本実施例で得られたポリシロキサン化合物の分析は以下の方法で行った。

[0106] ［核磁気共鳴（ＮＭＲ）］

共鳴周波数４００ＭＨｚの核磁気共鳴装置（日本電子株式会社製、機器名、ＪＮＭ－ＥＣＡ４００）を使用し、ポリシロキサン化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{19}Ｆ－ＮＭＲを測定した。

[0107] ［ガスクロマトグラフィー（ＧＣ）］

ガスクロマトグラフに、株式会社島津製作所製、機器名Ｓｈｉｍａｄｚｕ ＧＣ－２０１０、キャピラリーカラムにアジレント社 形式ＤＢ１（長さ６０ｍｍ×内径０．２５ｍｍ×膜厚１μｍ）を用い、ポリシロキサン化合物の同定を行った。

[0108] ［ゲル浸透クロマトグラフ（ＧＰＣ）］

東ソー株式会社製高速ＧＰＣ装置、機器名、ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣを用い、ポリスチレン換算により、ポリシロキサン化合物の重量平均分子量の測定を行った。

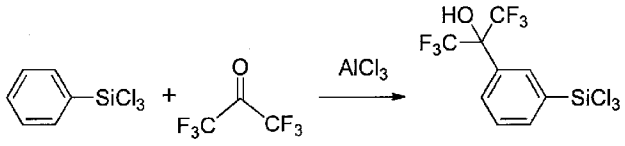
[0109] １．ポリシロキサン化合物の合成

＜３－（２－ヒドロキシ－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル）－トリクロロシリルベンゼンの合成＞

３００ｍＬの撹拌機付きオートクレーブに、フェニルトリクロロシラン１２６．９２ｇ（６００ｍｍｏｌ）、塩化アルミニウム８．００ｇ（６０．０ｍｍｏｌ）を加えた。次いで、窒素置換を実施した後、オートクレーブ内温を４０℃まで昇温し、ヘキサフルオロアセトン１１９．８１ｇ（７２２ｍｍ

ｏｌ）を２時間かけ徐々に加た後、３時間攪拌を継続した。反応終了後、得られた反応液から加圧濾過にて固形分を除去し、次いで反応液を精密蒸留し、無色液体として３－（２－ヒドロキシ－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル）－トリクロロシリルベンゼン１４６．０１ｇ（収率６４．８％、ＧＣ純度９８％）を得た。以下に本反応の反応式を示す。

[化12]



得られた３－（２－ヒドロキシ－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル）－トリクロロシリルベンゼンについて、^{1}Ｈ－ＮＭＲおよび^{19}Ｆ－ＮＭＲの測定を行った。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（溶媒ＣＤＣｌ$_{3}$，ＴＭＳ）：δ ８．１７（ｓ，１Ｈ），７．９６－７．８９（ｍ，^{2}Ｈ），７．６４－７．６０（ｄｄ，Ｊ＝７．８Ｈｚ，１Ｈ），３．４２（ｓ，１Ｈ）

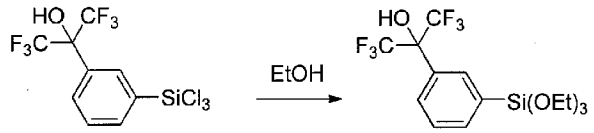
^{19}Ｆ－ＮＭＲ（溶媒ＣＤＣｌ$_{3}$，ＣＣｌ$_{3}$Ｆ）：δ －７５．４４（ｓ，１２Ｆ）

[0110] ＜３－（２－ヒドロキシ－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル）－トリエトキシシリルベンゼンの合成＞

容量１Ｌの温度計、撹拌機およびジムロート還流管付き４つ口フラスコ内を、窒素置換した後、無水エタノール４７．７０ｇ（１０３５ｍｍｏｌ）、トリエチルアミン８１．００ｇ（８０１ｍｍｏｌ）、トルエン３００ｇを室温（２５℃）で仕込み、撹拌しながら０℃に冷却した。次いで、３－（２－ヒドロキシ－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル）－トリクロロシリルベンゼン １００．００ｇを液温が１５℃以下となるように氷浴で冷却しつつ、１時間かけて、徐々に滴下した。滴下終了後、室温まで昇温した後３０分撹拌し、反応液を得た。次いで、反応液を吸引濾過した後、分液ロートに移液し、各回３００ｇの水を用いて有機層の水洗を３回繰り返

した後、ロータリーエバポレータでトルエンを留去した。このようにして、３－（２－ヒドロキシ－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル）－トリエトキシシリルベンゼン４９．４９ｇ（ＧＣ純度９７％）を無色透明液体として得た。フェニルトリクロロシランを基準とした収率は３９％であった。以下に本反応の反応式を示す。

[化13]



Et＝エチル基

得られた３－（２－ヒドロキシ－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル）－トリエトキシシリルベンゼンについて、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{19}Ｆ－ＮＭＲの測定を行った。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（溶媒ＣＤＣｌ$_{3}$，ＴＭＳ）：δ８．００（ｓ，１Ｈ），７．７９－７．７６（ｍ，^{2}Ｈ），７．４７（ｔ，Ｊ＝７．８Ｈｚ，１Ｈ），３．８７（ｑ，Ｊ＝６．９Ｈｚ，６Ｈ），３．６１（ｓ，^{1}Ｈ），１．２３（ｔ，Ｊ＝７．２Ｈｚ，^{9}Ｈ）

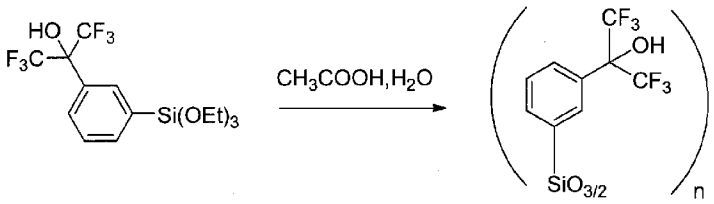
^{19}Ｆ－ＮＭＲ（溶媒ＣＤＣｌ$_{3}$，ＣＣｌ$_{3}$Ｆ）：δ－７５．９９（ｓ，６Ｆ）

[0111] 実施例１（ポリシロキサン化合物（１）の合成）

５０ｍＬのフラスコに、合成した３－（２－ヒドロキシ－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル）－トリエトキシシリルベンゼン８．１ｇ（２０ｍｍｏｌ）、水、１．０８ｇ（６０ｍｍｏｌ）、酢酸、０．０６ｇ（１ｍｍｏｌ）を加え、１００℃で２４時間攪拌した。攪拌終了後、フラスコ内にトルエンを加え、フラスコ底部を温度１５０℃に付け、ディーン・スターク装置により、還流させることにより、水、酢酸、および副生したエタノールを留去した。続いてロータリーエバポレータで減圧しつつトルエンを留去し、ポリシロキサン化合物（１）、１６．１５ｇを白色固体とし

て得た。前記ＧＰＣ装置で重量平均分子量を測定したところ、Ｍｗ＝１６５０であった。以下に本反応の反応式を示す。

[化14]

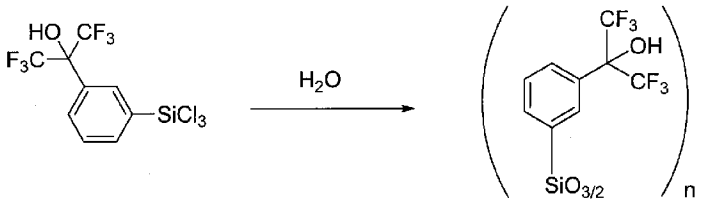


（１）

[0112] 実施例２（ポリシロキサン化合物（２）の合成）

５０ｍＬのフラスコに、合成した３－（２－ヒドロキシ－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル）－トリクロロシリルベンゼン７．６ｇ（２０ｍｍｏｌ）、に対し、氷浴で冷却しながら、水、１．０８ｇ（６０ｍｍｏｌ）を滴下した後、室温で１時間攪拌した。反応終了後、減圧して残存する水、塩化水素を留去することにより、ポリシロキサン化合物（２）５．１３ｇを白色固体として得た。ＧＰＣで重量平均分子量を測定した結果、Ｍｗ＝５１５１であった。以下に本反応の反応式を示す。

[化15]



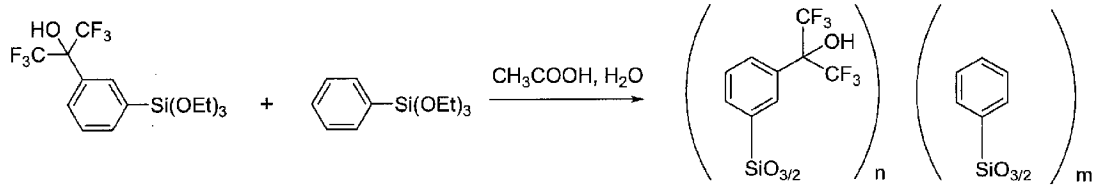
（２）

[0113] 実施例３（ポリシロキサン化合物（３）の合成）

５０ｍＬのフラスコに、合成した３－（２－ヒドロキシ－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル）－トリエトキシシリルベンゼン４．０６ｇ（１０ｍｍｏｌ）、フェニルトリエトキシシラン２．４０ｇ（１０ｍｍｏｌ）水、１．０８ｇ（６０ｍｍｏｌ）、酢酸、０．０６ｇ（１ｍｍｏ

Ｉ）を加え、１００℃に加温した後、２４時間攪拌した。攪拌後、内容物にトルエンを加え、フラスコ底部を１５０℃に加温したバスに付け、ディーン・スターク装置を用いて還流させ、水、酢酸、副生するエタノールを留去した。続いて減圧しつつロータリーエバポレータを用いてトルエンを留去することにより、ポリシロキサン化合物（３）、３．９２ｇを白色固体として得た。ＧＰＣで重量平均分子量を測定した結果、Ｍｗ＝２１００であった。以下に本反応の反応式を示す。

[化16]

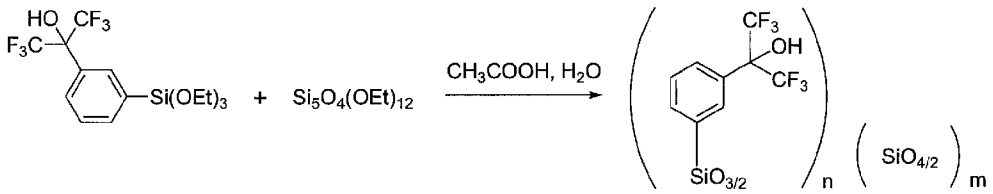


（３）

[0114] 実施例４（ポリシロキサン化合物（４）の合成）

５０ｍＬのフラスコに、合成した３－（２－ヒドロキシ－１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル）－トリエトキシシリルベンゼン８．１３ｇ（２０ｍｍｏｌ）、シリケート４０（平均５量体、多摩化学工業株式会社製）２．９８ｇ（２０ｍｍｏｌ）水、０．９７ｇ（５４ｍｍｏｌ）、酢酸、０．１２ｇ（２ｍｍｏｌ）を加え、４０℃に加温した後、１時間攪拌した。その後、７０℃に昇温し、２時間攪拌した。攪拌後、減圧しつつロータリーエバポレータを用いて水、酢酸、副生するエタノールを留去することにより、ポリシロキサン化合物（４）、６．６３ｇを白色固体として得た。ＧＰＣで重量平均分子量を測定した結果、Ｍｗ＝１８６０であった。以下に本反応の反応式を示す。

[化17]

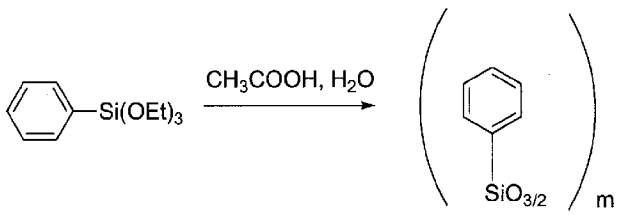


(4)

[0115] 比較例１（ポリシロキサン化合物（５）の合成）

５０ｍＬのフラスコに、フェニルトリエトキシシラン、４．８０ｇ（２０ｍｍｏｌ）、水、１．０８ｇ（６０ｍｍｏｌ）、酢酸、０．０６ｇ（１ｍｍｏｌ）を加え、１００℃で２４時間攪拌させた。反応終了後、この反応物にトルエンを加え、フラスコ底部を１５０℃に加温したバスに付け、ディーン・スターク装置を用いて還流させ、水、酢酸、副生したエタノールを留去した。続いて減圧しつつロータリーエバポレータを用いてトルエンを留去し、ポリシロキサン化合物（５）、３．２４ｇを白色固体として得た。ＧＰＣで重量平均分子量を測定した結果、Ｍｗ＝３０００であった。以下に本反応の反応式を示す。

[化18]



(5)

[0116] ２．エッチング速度およびエッチング選択性の測定

実施例１～３で得られたポリシロキサン化合物（１）～（５）、および比較例で得られたポリシロキサン化合物（５）、各々１ｇをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、４ｇに完全に溶解させ、ポアサイズ０

．２２μｍのフィルターで濾過して、ポリシロキサン化合物溶液（１）～（５）を調製した。

ポリシロキサン化合物溶液（１）～（５）を、株式会社ＳＵＭＣＯ製の直径４インチ（１０．１６ｍｍ）、厚み５２５μｍのシリコンウエハー上に、回転数５００ｒｐｍでスピンコートした後、シリコンウエハーをホットプレート上で９０℃、１分間乾燥させた後、加温し１８０℃で１時間焼成させた。このようにして、シリコンウエハー上に膜厚１．７～２．０μｍのポリシロキサン化合物（１）～（５）による膜を形成した。

得られたポリシロキサン化合物（１）～（５）膜付きシリコンウエハーを、フッ素系ガス（CF_4およびCHF_3）、酸素系ガス（CO_2またはO_2）でドライエッチングし、各々ガスに対するエッチング速度を測定し、エッチング選択性を算出した。エッチング条件（１）～（３）を以下に示す（以下、エッチング速度を単に速度、エッチング条件を単に条件とすることがある）。

[0117] ［条件（１）］フッ素系ガスとしてCF_4およびCHF_3使用

CF_4流量：１５０ｓｃｃｍ

CHF_3流量：５０ｓｃｃｍ

Ａｒ流量：１００ｓｃｃｍ

チャンバー圧力：１０Ｐａ

印加電力：４００Ｗ

温度：１５℃

[0118] ［条件（２）］酸素系ガスとしてCO_2使用

CF_4およびCHF_3流量：３００ｓｃｃｍ

Ａｒ流量：１００ｓｃｃｍ

N_2流量：１００ｓｃｃｍ

チャンバー圧力：２Ｐａ

印加電力：４００Ｗ

温度：１５℃

[0119] ［条件（３）］酸素系ガスとしてO_2使用

O_2流量：４００ｓｃｃｍ

Ａｒ流量：１００ｓｃｃｍ

チャンバー圧力：２Ｐａ

印加電力：４００Ｗ

温度：１５℃

[0120] 実施例１～４で得たポリシロキサン化合物（１）～（４）、比較例１で得たポリシロキサン化合物（５）による膜を形成した各々のシリコンウエハ、および多重レジスト法で上層に使われるフッ化アルゴンレーザー用のレジストの膜に対する、エッチング条件（１）～（３）でのエッチング速度の測定値、およびそれから求めたエッチング選択性を表１に示す。エッチング速度比Ａは、条件（１）による速度の測定値を条件（２）による速度の測定値で割った値であり、エッチング速度比Ｂは条件（１）による速度の測定値を条件（３）による速度の測定値で割った値である。

[表1]

	ﾎﾟﾘｼﾛｷｻﾝ化合物	ｴｯﾁﾝｸﾞ速度測定値（nm／min）			ｴｯﾁﾝｸﾞ選択性	
		条件（1） CF_4+CHF_3	条件（2） CO_2	条件（3） O_2	速度比A	速度比B
実施例１	(1)	79	2	5	39	16
実施例２	(2)	75	2	5	37	15
実施例３	(3)	67	2	5	33	13
実施例４	(4)	91	2	5	46	12
比較例１	(5)	54	2	5	27	10
ArFﾚｼﾞｽﾄ	－	45	171	296	－	－

ｴｯﾁﾝｸﾞ速度比Ａ：条件（1）の速度測定値／条件（2）の速度測定値

ｴｯﾁﾝｸﾞ速度比Ｂ：条件（1）の速度測定値／条件（3）の速度測定値

[0121] 表１に示すように、実施例１～４に記載のＨＦＩＰ基を含むポリシロキサン化合物（１）～（４）のエッチング速度比（Ａ）は各々３９、３７、３３、４６であり、比較例１のＨＦＩＰ基を含まないポリシロキサン化合物（５）の２７よりも大きく、ポリシロキサン化合物（１）～（４）は、ポリシロ

キサン化合物（５）に対し、エッチング速度比が大きくフッ素系ガスと酸素系ガスのエッチング選択性に優れていた。

[0122] エッチング速度比（Ｂ）においても、表１に示すように、実施例１～４に記載のポリシロキサン化合物（１）～（４）は各々１６、１５、１３、１８であり、比較例１のポリシロキサン化合物（５）の１０よりも大きく、ポリシロキサン化合物（１）～（４）は、ポリシロキサン化合物（５）に対し、エッチング速度比が大きく、フッ素系ガスと酸素系ガスのエッチング選択性に優れていた。

[0123] 表１に示すように、実施例１～４のポリシロキサン化合物（１）～（４）の膜のエッチング速度は、酸素系ガスに対する条件（２）、（３）で各々２ｎｍ／ｍｉｎ、５ｎｍ／ｍｉｎであり、ＡｒＦレジストの条件（２）、（３）でのエッチング速度は１７１ｎｍ／ｍｉｎ、２９６ｎｍ／ｍｉｎであり、ポリシロキサン化合物（１）～（４）の膜は、多重レジスト法で上層に使われるＡｒＦレジストよりも酸素系ガスに対し高いエッチング耐性を示すことがわかった。

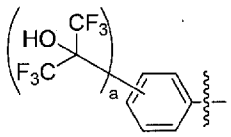
請求の範囲

[請求項1] 基板上に形成される多層膜において、中間層として珪素含有層を形成するための、式（１）で表される構造単位を含むポリシロキサン化合物（Ａ）と、溶剤（Ｂ）を含む、珪素含有層形成組成物。

[（R^1）$_b$$R^2_m$ＳｉＯ$_{n/2}$] （１）

[式中、R^1は下式で表される基である。

[化19]



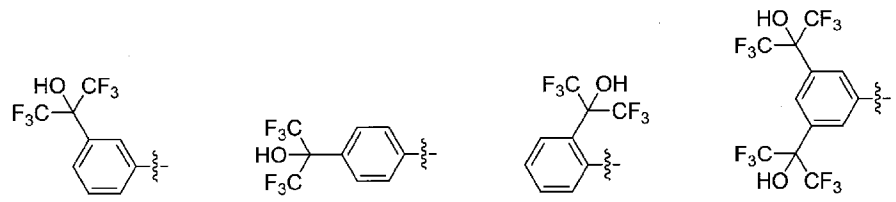
（ａは１～５の整数である。波線は交差する線分が結合手であることを示す。）

R^2はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数１以上、３以下のアルキル基、フェニル基、ヒドロキシ基、炭素数１以上、３以下のアルコキシ基または炭素数１以上、３以下のフルオロアルキル基であり、ｂは１～３の整数、ｍは０～２の整数、ｎは１～３の整数であり、ｂ＋ｍ＋ｎ＝４である。]

[請求項2] ａが１または２である、請求項１に記載の珪素含有層形成組成物。

[請求項3] R^1が下記のいずれかである、請求項１または請求項２に記載の珪素含有層形成組成物。

[化20]



（波線は交差する線分が結合手であることを示す。）

[請求項4] ｂが１である、請求項１乃至請求項３のいずれか１項に記載の珪素含有層形成組成物。

[請求項5] ｎが１～３である、請求項１乃至請求項４のいずれか１項に記載の珪素含有層形成組成物。

[請求項6] ポリシロキサン化合物（Ａ）が、さらに、式（２）で表される構造単位を含む、請求項１乃至請求項５のいずれか１項に記載の珪素含有層形成組成物。

［Ｓｉ（R^4）$_p$$O_{q/2}$］ （２）

［式中、R^4は互いに独立に、水素原子、炭素数１以上、３以下のアルキル基、フェニル基、炭素数１以上、３以下のアルコキシ基または炭素数１以上、３以下のフルオロアルキル基であり、ｐは０～３の整数、ｑは１～４の整数であり、ｐ＋ｑ＝４である。］

[請求項7] 基板上に有機層と、有機層上の請求項１乃至請求項６のいずれか１項に記載の珪素含有層形成組成物の硬化物を用いた珪素含有中間層と、該珪素含有中間層上の表面のレジスト層からなる３層膜を有する基板。

[請求項8] 請求項７に記載の基板に対して、フォトマスクを介しレジスト層を高エネルギー線で露光後、レジスト層を塩基水溶液で現像してパターンを得る第１の工程と、

レジスト層のパターンを介して、珪素含有中間層のドライエッチングを行い珪素含有中間層にパターンを得る第２の工程と、

珪素含有中間層のパターンを介して、有機層のドライエッチングを行い有機層にパターンを得る第３の工程と、

有機層のパターンを介して、基板のドライエッチングを行い基板にパターンを得る第４の工程と、を含む、パターン付き基板の製造方法。

[請求項9]

第２の工程において、フッ素系ガスにより珪素含有中間層のドライエッチングを行い、

第３の工程において、酸素系ガスにより有機層のドライエッチングを行い、

第４の工程において、フッ素系ガスまたは塩素系ガスにより基板のドライエッチングを行う、請求項８に記載のパターン付き基板の製造方法。

[請求項10] 高エネルギー線が、波長１０ｎｍ以上、４００ｎｍ以下の紫外線である、請求項８に記載のパターン付き基板の形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/006430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. G03F7/11(2006.01)i, C08G77/24(2006.01)i, G03F7/26(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. G03F7/11, C08G77/24, G03F7/26, H01L21/027

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2015-129908 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 16 July 2015, claims, examples 3-1 to 3-4 & US 2016/0266491 A1, claims, examples 3-1 to 3-4 & WO 2015/064509 A1 & TW 201527890 A & CN 105706000 A & KR 10-2016-0078486 A	1-6 7 8-10
Y	JP 2012-208350 A (LAPIS SEMICONDUCTOR CO., LTD.) 25 October 2012, claims 2, 3, fig. 1, 8 (Family: none)	7
A	JP 2009-94146 A (PANASONIC CORP.) 30 April 2009, claims & US 2009/0092930 A1, claims	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 23 April 2019 (23.04.2019)	Date of mailing of the international search report 14 May 2019 (14.05.2019)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／００６４３０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/11(2006.01)i, C08G77/24(2006.01)i, G03F7/26(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/11, C08G77/24, G03F7/26, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y A	JP 2015-129908 A (セントラル硝子株式会社) 2015.07.16, 特許請求の範囲、実施例３－１～実施例３－４ & US 2016/0266491 A1,Claims,Examples3-1～3-4 & WO 2015/064509 A1 & TW 201527890 A & CN 105706000 A & KR 10-2016-0078486 A	1-6 7 8-10
Y	JP 2012-208350 A (ラピスセミコンダクタ株式会社) 2012.10.25, [請求項２][請求項３][図１][図８] (ファミリーなし)	7

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２３．０４．２０１９	１４．０５．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　３８０９
川口　真隆

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2009-94146 A（パナソニック株式会社）2009.04.30, 特許請求の範囲 & US 2009/0092930 A1,Claims	1-10