

(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
2018年8月30日(30.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/155377 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/11 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)

京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社
内 Tokyo (JP). 田中 博允(TANAKA Hiromitsu);
〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2
号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/005727

(22) 国際出願日: 2018年2月19日(19.02.2018)

(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 2017-034173 2017年2月24日(24.02.2017) JP

(71) 出願人: JSR株式会社(JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁
目9番2号 Tokyo (JP).

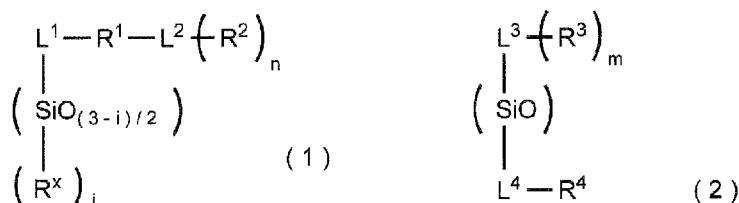
(72) 発明者: 瀬古 智昭(SEKO Tomoaki); 〒1058640
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR
株式会社内 Tokyo (JP). 大坪 裕介(OOTSUBO
Yuusuke); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁
目9番2号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 石
川 真義(ISHIKAWA Masayoshi); 〒1058640 東

(74) 代理人: 天 野 一 規 (AMANO Kazunori);
〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町 1
丁目 1 番 1 8 号 富士興業ビル 6 階 天
野特許事務所内 Hyogo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, 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.

(54) Title: FILM-FORMING MATERIAL FOR RESIST PROCESS, PATTERN-FORMING METHOD, AND POLYSILOXANE

(54) 発明の名称: レジストプロセス用膜形成材料、パターン形成方法及びポリシロキサン



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a film-forming material for a resist process, from which it is possible to form a silicon-containing film that has resistance to oxygen-based etching and exhibits excellent release properties by means of an alkaline hydrogen peroxide solution while maintaining solvent resistance; a pattern-forming method using said film-forming material; and a polysiloxane. The present invention pertains to a film-forming material for a resist process, containing: a polysiloxane having a first structural unit represented by formula (1) or (2); and a solvent. In formula (1), L¹ represents a single bond or a divalent organic group having 1-20 carbon atoms; R¹ represents an ethynediyl group or a substituted or unsubstituted ethenediyl group; L² represents a single bond or an (n+1)-valent organic group having 1-20 carbon atoms; n represents an integer of 1-3; and R² represents a monovalent group including a polar group. In formula (2), L⁴ represents a single bond or a divalent organic group having 1-20 carbon atoms; and R⁴ represents a substituted or unsubstituted ethynyl group, or a substituted or unsubstituted ethenyl group.

(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))

(57) 要約: 溶媒耐性を維持しつつ、酸素系ガスエッチング耐性及びアルカリ性過酸化水素水による剥離性に優れるケイ素含有膜を形成することができるレジストプロセス用膜形成材料、これを用いたパターン形成方法及びポリシロキサンの提供を目的とする。本発明は、下記式(1)又は式(2)で表される第1構造単位を有するポリシロキサンと、溶媒とを含有するレジストプロセス用膜形成材料である。下記式(1)中、 L^1 は、単結合又は炭素数1~20の2価の有機基である。 R^1 は、エチンジイル基又は置換若しくは非置換のエテンジイル基である。 L^2 は、単結合又は炭素数1~20の(n+1)価の有機基である。nは、1~3の整数である。 R^2 は、極性基を含む1価の基である。下記式(2)中、 L^4 は、単結合又は炭素数1~20の2価の有機基である。 R^4 は、置換若しくは非置換のエチニル基又は置換若しくは非置換のエテニル基である。

明 細 書

発明の名称：

レジストプロセス用膜形成材料、パターン形成方法及びポリシロキサン
技術分野

[0001] 本発明は、レジストプロセス用膜形成材料、パターン形成方法及びポリシロキサンに関する。

背景技術

[0002] 半導体用素子等の製造においては、被加工基板上に有機系の反射防止膜を介して積層されたレジスト膜を露光及び現像した後、得られたレジストパターンをマスクとするエッチングにより基板を微細加工するパターン形成方法が用いられている。

[0003] 近年、基板にさらに微細な加工を行うため、マスクとするレジストパターンの微細化及び薄膜化の要求がある。しかし、上記レジスト膜及び有機系反射防止膜のエッチング速度の差はあまり大きくないため、マスクとするレジストパターンを薄くするにつれ、被加工基板をエッチングすることが困難となる。

[0004] そこで、レジスト膜と有機下層膜との間にケイ素含有膜を設け、上記レジスト膜に形成したパターンをケイ素含有膜に転写した後、転写によりパターン化されたケイ素含有膜をマスクとして被加工基板をエッチングする多層レジストプロセスが行われている（国際公開第2006-126406号参照）。上記ケイ素含有膜には、溶媒耐性と、酸素系ガス等によるエッチングに対する耐性（以下、「酸素系ガスエッチング耐性」ともいう）とに優れることが要求される。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2006／126406号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

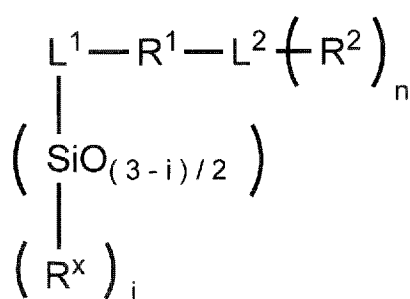
[0006] しかしながら、レジストパターンの微細化が線幅45nm以下のレベルにまで進展している現在にあっては、上記性能の要求レベルはさらに高まり、上記従来の多層レジストプロセスにおいてケイ素含有膜の形成に用いられるレジストプロセス用膜形成材料では、これらの要求を全て満足させることはできていない。

[0007] 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、溶媒耐性を維持しつつ、酸素系ガスエッチング耐性及びアルカリ性過酸化水素水による剥離性に優れるケイ素含有膜を形成することができるレジストプロセス用膜形成材料、これを用いたパターン形成方法及びポリシロキサンを提供することである。

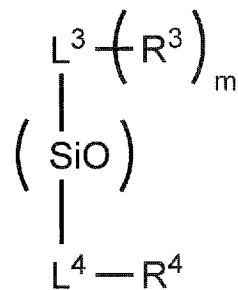
課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するためになされた発明は、下記式(1)又は式(2)で表される第1構造単位(以下、「構造単位(1)」ともいう)を有するポリシロキサン(以下、「[A]ポリシロキサン」と、溶媒(以下、「[B]溶媒」ともいう)とを含有するレジストプロセス用膜形成材料である。

[化1]



(1)



(2)

(式(1)中、 L^1 は、単結合又は炭素数1～20の2価の有機基である。 R^1 は、エチンジイル基又は置換若しくは非置換のエテンジイル基である。 L^2 は、単結合又は炭素数1～20の $(n+1)$ 価の有機基である。 n は、1～

3の整数である。 L^2 が単結合の場合、 n は1である。 R^2 は、極性基を含む1価の基である。 n が2以上の場合、複数の R^2 は同一又は異なる。 R^x は、エチレン性炭素－炭素二重結合及び炭素－炭素三重結合を含まない1価の基である。 i は、0～2の整数である。

式(2)中、 L^3 は、炭素数1～20の $(m+1)$ 価の有機基である。 m は、1～3の整数である。 R^3 は、極性基を含む1価の基である。 m が2以上の場合、複数の R^3 は同一又は異なる。 L^4 は、単結合又は炭素数1～20の2価の有機基である。 R^4 は、置換若しくは非置換のエチニル基又は置換若しくは非置換のエテニル基である。)

[0009] 上記課題を解決するためになされた別の発明は、当該レジストプロセス用膜形成材料の塗工により、基板の上側にケイ素含有膜を形成する工程と、上記ケイ素含有膜をパターン化する工程と、上記パターン化されたケイ素含有膜をマスクとして、基板にパターンを形成する工程とを備えるパターン形成方法である。

[0010] 上記課題を解決するためになされたさらに別の発明は、上記式(1)又は式(2)で表される構造単位を有するポリシロキサンである。

発明の効果

[0011] 本発明のレジストプロセス用膜形成材料及びパターン形成方法によれば、溶媒耐性を維持しつつ、酸素系ガスエッチング耐性及びアルカリ性過酸化水素水による剥離性に優れるケイ素含有膜を形成することができ、さらに、形状及び倒壊抑制性に優れるレジストパターンを形成することができる。本発明のポリシロキサンは、当該レジストプロセス用膜形成材料のポリシロキサン成分として好適に用いることができる。従って、これらは、多層レジストプロセス等に好適に使用することができ、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造等に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明のレジストプロセス用膜形成材料及びパターン形成方法の実施形態について説明する。

[0013] <レジストプロセス用膜形成材料>

当該レジストプロセス用膜形成材料（以下、単に「膜形成材料」と称することもある）は、[A] ポリシロキサンと[B] 溶媒とを含有する。当該膜形成材料は、本発明の効果を損なわない範囲において、任意成分を含有していてもよい。

[0014] 当該膜形成材料によれば、溶媒耐性を維持しつつ、酸素系ガスエッチング耐性及びアルカリ性過酸化水素水による剥離性に優れるケイ素含有膜を形成することができ、さらに、形状及び倒壊抑制性に優れるレジストパターンを形成することができる。当該膜形成材料が上記構成を備えることで、上記効果を奏する理由については必ずしも明確ではないが、例えば以下のように推察することができる。すなわち、[A] ポリシロキサンの構造単位（1）は、 R^1 又は R^4 として、炭素－炭素二重結合又は炭素－炭素三重結合を有している。この炭素－炭素二重結合又は炭素－炭素三重結合は高架橋性を有するので、加熱により高い密度の架橋構造を形成する。その結果、当該膜形成材料から形成されるケイ素含有膜は、酸素系ガスエッチング耐性及びアルカリ性過酸化水素水による剥離性がより向上する。また、[A] ポリシロキサンの構造単位（1）は、 R^2 又は R^3 として、極性基を含む1価の基を有しているため、ケイ素含有膜上に形成されるネガ型レジストパターン等との密着性が高くなるので、ネガ型レジストパターン等の形状及び倒壊抑制性がより向上する。当該膜形成材料は、このような効果を奏するので、レジストプロセスに好適に用いることができる。以下、各成分について説明する。

[0015] <[A] ポリシロキサン>

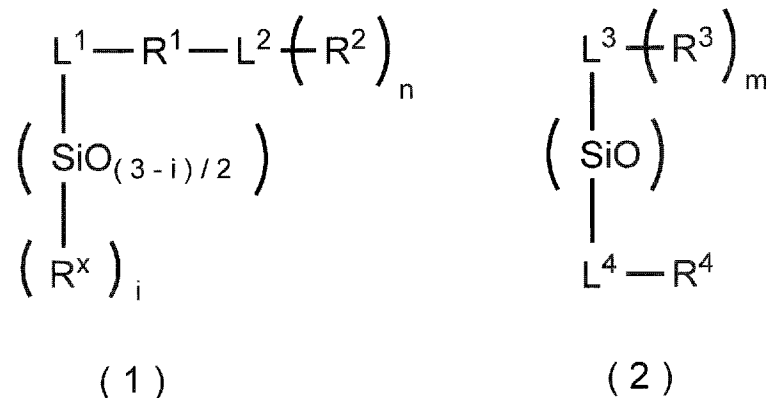
[A] ポリシロキサンは、構造単位（1）を有するポリシロキサンである。

[0016] [構造単位（1）]

構造単位（1）は、下記式（1）又は下記式（2）で表される構造単位である。

[0017]

[化2]



[0018] 上記式(1)中、 L^1 は、単結合又は炭素数1～20の2価の有機基である。 R^1 は、エチンジイル基又は置換若しくは非置換のエテンジイル基である。 L^2 は、単結合又は炭素数1～20の $(n+1)$ 価の有機基である。 n は、1～3の整数である。 L^2 が単結合の場合、 n は1である。 R^2 は、極性基を含む1価の基である。 n が2以上の場合、複数の R^2 は同一又は異なる。 R^x は、エチレン性炭素-炭素二重結合及び炭素-炭素三重結合を含まない1価の基である。 i は、0～2の整数である。

[0019] 上記式(2)中、 L^3 は、炭素数1～20の $(m+1)$ 価の有機基である。 m は、1～3の整数である。 R^3 は、極性基を含む1価の基である。 m が2以上の場合、複数の R^3 は同一又は異なる。 L^4 は、単結合又は炭素数1～20の2価の有機基である。 R^4 は、置換若しくは非置換のエチニル基又は置換若しくは非置換のエテニル基である。

[0020] L^1 及び L^4 で表される炭素数1～20の2価の有機基としては、例えば炭素数1～20の2価の炭化水素基、この炭化水素基の炭素-炭素間に2価のヘテロ原子含有基を有する基(α)、上記炭化水素基及び上記基(α)が有する水素原子の一部又は全部を1価のヘテロ原子含有基で置換した基等が挙げられる。

[0021] 炭素数1～20の2価の炭化水素基としては、例えば炭素数1～20の2価の鎖状炭化水素基、炭素数3～20の2価の脂環式炭化水素基、炭素数6～20の2価の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

- [0022] 炭素数 1 ～ 20 の 2 価の鎖状炭化水素基としては、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン等のアルカン、エテン、プロペン、ブテン等のアルケン、エチン、プロピン、ブチン等のアルキンなどが有する 2 個の水素原子を除いた基等が挙げられる。
- [0023] 炭素数 3 ～ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基としては、例えばシクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカン、ノルボルナン、アダマンタン、トリシクロデカン等の橋かけ環飽和炭化水素などの脂環式飽和炭化水素、シクロペンテン、シクロヘキセン等のシクロアルケン、ノルボルネン、トリシクロデセン等の橋かけ環不飽和炭化水素などの脂環式不飽和炭化水素などが有する 2 個の水素原子を除いた基等が挙げられる。
- [0024] 炭素数 6 ～ 20 の 2 価の芳香族炭化水素基としては、例えばベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、ナフタレン、メチルナフタレン、アントラセン、メチルアントラセン等のアレーンが有する 2 ～ 4 個の芳香環上の水素原子又は 2 個の芳香環上及びアルキル基上の水素原子を除いた基等が挙げられる。
- [0025] 2 価及び 1 価のヘテロ原子含有基を構成するヘテロ原子としては、例えば酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子、ハロゲン原子等が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。
- [0026] 2 価のヘテロ原子含有基としては、例えば $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-CS-$ 、 $-NR'-$ 、これらのうちの 2 つ以上を組み合わせた基等が挙げられる。 R' は、水素原子又は 1 価の炭化水素基である。これらの中で、 $-O-$ 及び $-S-$ が好ましい。
- [0027] 1 価のヘテロ原子含有基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アミノ基、スルファニル基等が挙げられる。これらの中でハロゲン原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。
- [0028] L^1 としては、単結合及び炭化水素基が好ましく、単結合及び鎖状炭化水素

基がより好ましく、単結合及びアルカンジイル基がさらに好ましく、単結合、メタンジイル基及びエタンジイル基が特に好ましい。

[0029] L^4 としては、単結合及び炭化水素基が好ましく、単結合がより好ましい。

[0030] R^1 のエテンジイル基及び R^4 のエテニル基の置換基としては、例えば炭素数1～10の1価の有機基等が挙げられる。炭素数1～10の1価の有機基としては、上記 L^1 及び L^4 として例示した炭素数1～20の2価の有機基に1個の水素原子を加えた1価の有機基のうち、炭素数1～10のもの等が挙げられる。 R^1 のエテンジイル基及び R^4 のエテニル基の置換基としては、炭化水素基が好ましく、鎖状炭化水素基がより好ましく、アルキル基がさらに好ましく、メチル基及びエチル基が特に好ましい。

[0031] R^1 としては、非置換のエテンジイル基が好ましい。 R^4 としては、非置換のエテニル基が好ましい。

[0032] L^2 及び L^3 で表される炭素数1～20の2～4価の有機基としては、例えば上記 L^1 及び L^4 の炭素数1～20の2価の有機基として例示したもの、この2価の有機基から1個又は2個の水素原子を除いた基等が挙げられる。

[0033] n 及び m としては、1及び2が好ましく、1がより好ましい。

[0034] n が1の場合、 L^2 としては、単結合及びメタンジイル基が好ましい。

n が2又は3の場合、 L^2 としては、メタンから3個又は4個の水素原子を除いてなる3価及び4価の基が好ましい。

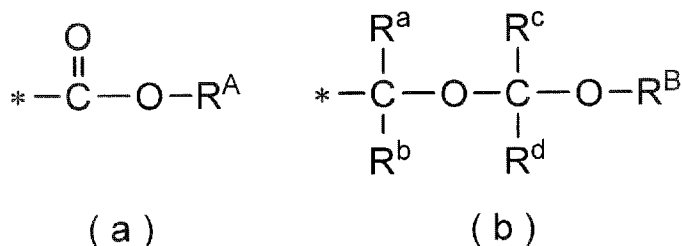
[0035] L^3 としてはメタンから2～4個の水素原子を除いてなる2価～4価の基が好ましい。

[0036] R^x で表される炭素－炭素二重結合及び炭素－炭素三重結合を含まない1価の基としては、例えば上記 L^1 及び L^4 の炭素数1～20の2価の有機基として例示した基に1個の水素原子を加えてなる1価の有機基等が挙げられる。

[0037] i としては、0及び1が好ましく、0がより好ましい。

[0038] R^2 及び R^3 で表される極性基を含む1価の基としては、例えばヘテロ原子を含む1価の基等が挙げられる。 R^2 及び R^3 としては、下記式(a)又は下記式(b)で表される基が好ましい。

[0039] [化3]



[0040] 上記式 (a) 及び (b) 中、*は、上記式 (1) における L^2 若しくは R^1 又は上記式 (2) における L^3 に結合する部位を示す。

上記式 (a) 中、 R^{A} は、炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基である。

上記式 (b) 中、 R^{B} は、炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基であるか、又は R^{B} と R^{a} とが互いに合わせられこれらが結合する原子鎖と共に環員数 5～20 の環構造を形成する。 R^{a} 及び R^{b} は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基であるか、又はこれらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数 3～20 の環構造を表す。 R^{c} 及び R^{d} は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基であるか、又はこれらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数 3～20 の環構造を表す。

[0041] R^{A} 及び R^{B} 並びに $\text{R}^{\text{a}} \sim \text{R}^{\text{d}}$ で表される炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基としては、例えば上記 L^1 及び L^4 として例示した炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基に 1 個の水素原子を加えてなる 1 価の炭化水素基等が挙げられる。

[0042] R^{A} の炭化水素基としては、鎖状炭化水素基及び脂環式炭化水素基が好ましく、アルキル基及びシクロアルキル基がより好ましく、メチル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基及び 1-メチルシクロヘキサノ-1-イル基がさらに好ましく、メチル基が好ましい。また、 R^{A} の炭化水素基としては、3 級の炭化水素基も好ましく、*t*-ブチル基が特に好ましい。

[0043] R^{a} 及び R^{b} 並びに R^{c} 及び R^{d} が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数 3～20 の環構造としては、例えば上記 L^1 及び L^4 として例示した炭素数 3～20 の 2 価の脂環式炭化水素基が含む脂環構造な

どが挙げられる。

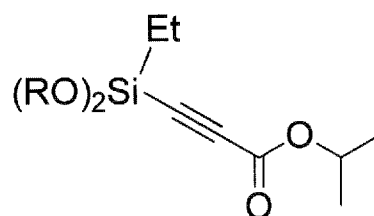
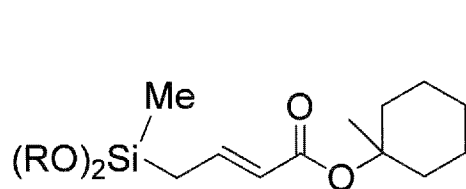
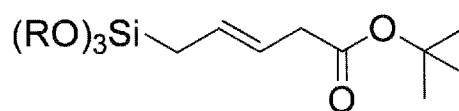
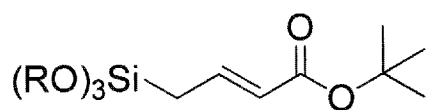
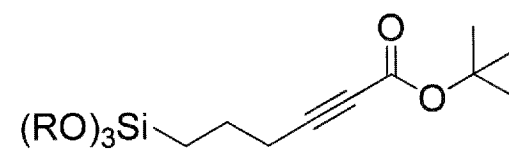
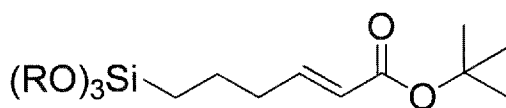
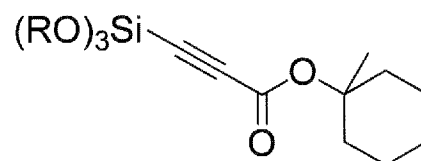
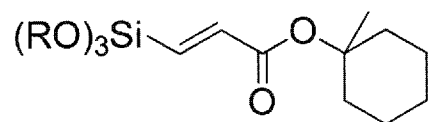
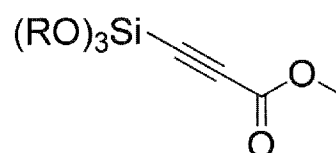
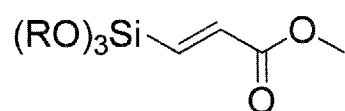
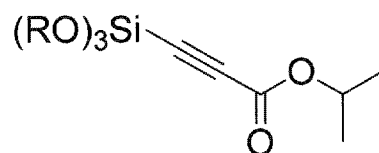
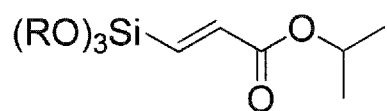
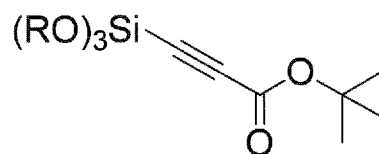
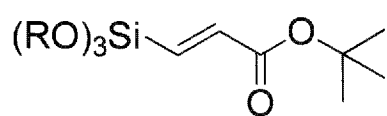
[0044] R^B と R^a とが互いに合わせられこれらが結合する原子鎖と共に形成される環員数5～20の環構造としては、例えば1,3-ジオキサシクロペンタン構造、1,3-ジオキサシクロヘキサン構造等の1,3-ジオキサシクロアルカン構造等が挙げられる。これらの中で、1,3-ジオキサシクロペンタン構造が好ましい。 R^B と R^a とが互いに合わせられこれらが結合する原子鎖と共に形成される環員数5～20の環構造を含む基としては、1,3-ジオキサシクロペンチル基及び2,2-ジメチル-1,3-ジオキサシクロペンチル基が好ましい。

[0045] 構造単位(1)の含有割合の下限としては、[A]ポリシロキサンを構成する全構造単位に対して、0.1モル%が好ましく、1モル%がより好ましく、5モル%がさらに好ましく、10モル%が特に好ましく、20モル%がさらに特に好ましい。上記含有割合の上限としては、80モル%が好ましく、50モル%がより好ましく、40モル%がさらに好ましく、30モル%が特に好ましい。

[0046] 構造単位(1)を与える単量体としては、例えば下記式で表される化合物等が挙げられる。

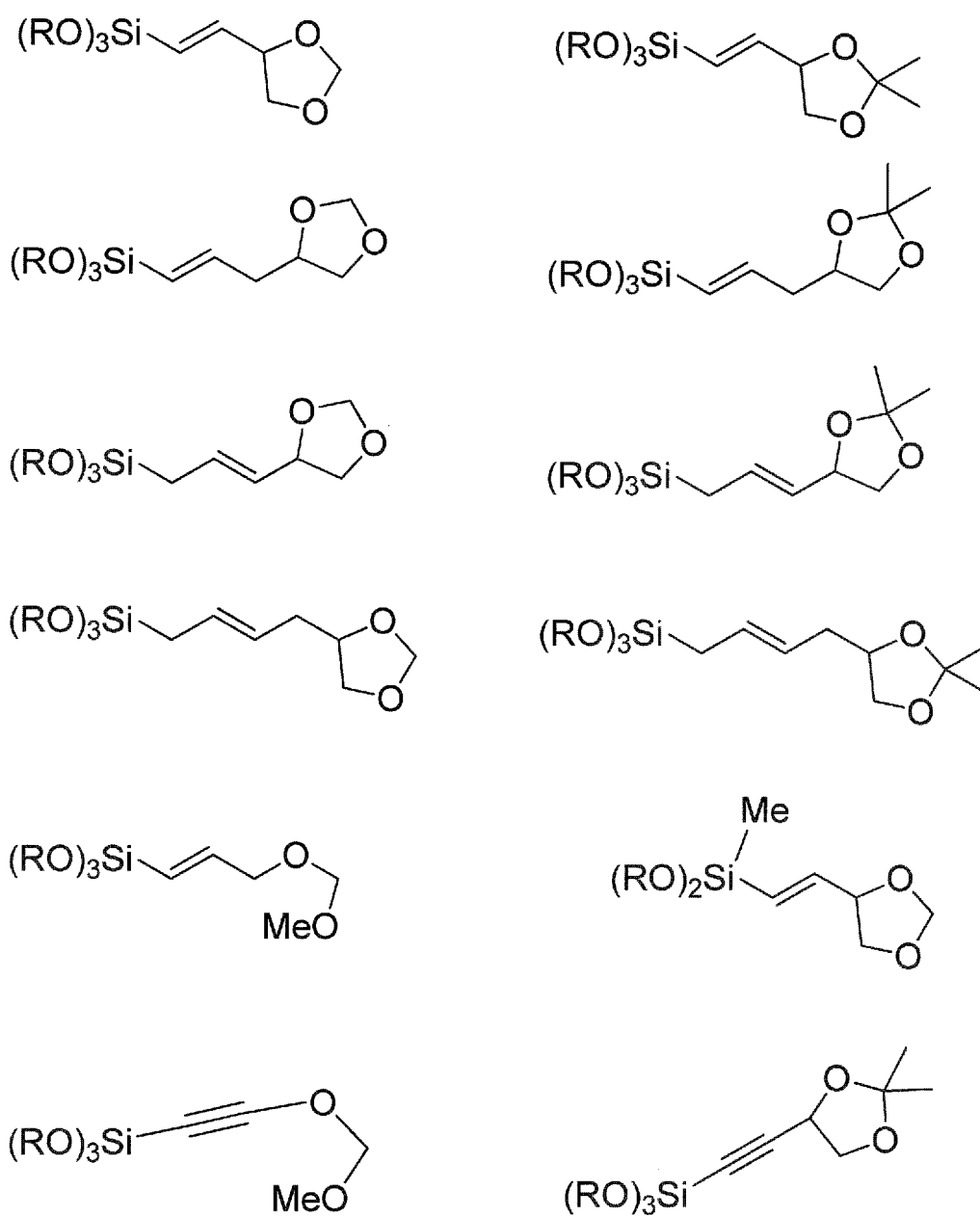
[0047]

[化4]



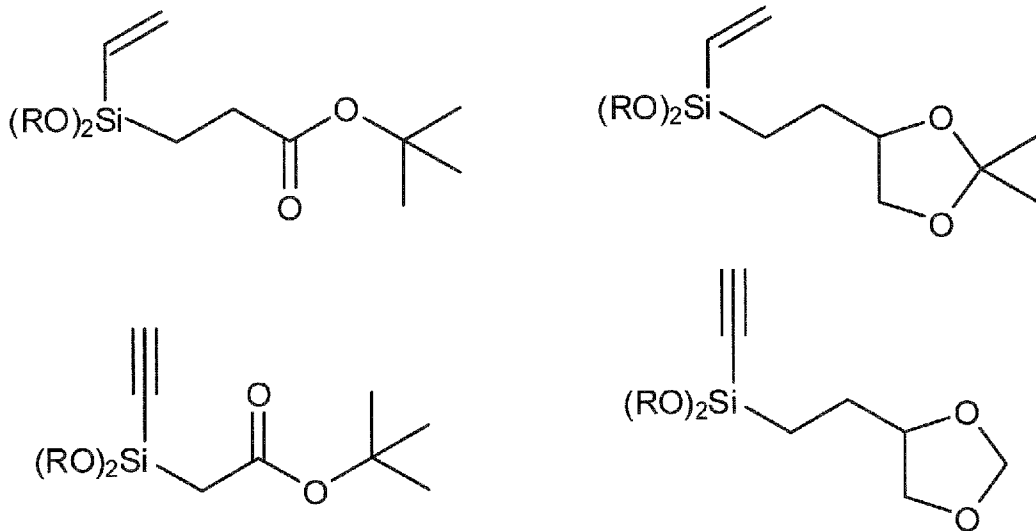
[0048]

[化5]



[0049]

[化6]



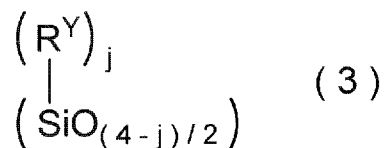
[0050] 上記式中、Rは、炭素数1～20の1価の炭化水素基である。

[0051] Rとしては、1価の鎖状炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましく、メチル基及びエチル基がさらに好ましい。

[0052] [構造単位(11)]

[A] ポリシロキサンは、下記式(3)で表される構造単位(11)を有してもよい。

[0053] [化7]



[0054] 上記式(3)中、 R^Y は、炭素数1～20の1価の炭化水素基である。 j は、1～3の整数である。 j が2以上の場合、複数の R^Y は同一又は異なる。

[0055] R^Y で表される炭素数1～20の1価の炭化水素基としては、例えば上記 L^1 及び L^4 として例示した炭素数1～20の2価の炭化水素基に1個の水素原子を加えてなる1価の炭化水素基等が挙げられる。これらの中で、鎖状炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

[0056] j としては、1及び2が好ましく、1がより好ましい。

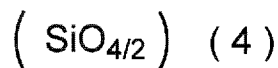
[0057] 構造単位 (I I) を与える単量体としては、例えばメチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン等が挙げられる。

[0058] [A] ポリシロキサンが構造単位 (I I) を有する場合、構造単位 (I I) の含有割合の下限としては、[A] ポリシロキサンを構成する全構造単位に対して、0.1 モル%が好ましく、1 モル%がより好ましく、10 モル%がさらに好ましく、20 モル%が特に好ましく、30 モル%がさらに特に好ましい。上記含有割合の上限としては、80 モル%が好ましく、60 モル%がより好ましく、50 モル%がさらに好ましく、40 モル%がさらに特に好ましい。

[0059] [構造単位 (I I I)]

[A] ポリシロキサンは、下記式 (4) で表される構造単位 (I I I) を有してもよい。

[0060] [化8]



[0061] 構造単位 (I I I) を与える単量体としては、例えば

テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン、テトラクロロシラン、テトラブロモシラン等のテトラハロシランなどが挙げられる。

[0062] [A] ポリシロキサンが構造単位 (I I I) を有する場合、構造単位 (I I I) の含有割合の下限としては、[A] ポリシロキサンを構成する全構造単位に対して、1 モル%が好ましく、10 モル%がより好ましく、30 モル%がさらに好ましく、60 モル%が特に好ましい。上記含有割合の上限としては、95 モル%が好ましく、90 モル%がより好ましく、85 モル%がさらに好ましく、80 モル%が特に好ましい。当該膜形成材料は、構造単位 (I I I) の含有割合を上記範囲とすることで、酸素系ガスによるエッチング

耐性及びアルカリ性過酸化水素水による剥離性をさらに高めることができる。

[0063] [その他の構造単位]

[A] ポリシロキサンは、本発明の効果を損なわない限り、その他の構造単位として、上記構造単位 (I) ~ (III) 以外の構造単位を有していてもよい。他の構造単位としては、例えばヘキサメトキシジシラン、ビス (トリメトキシシリル) メタン、ポリジメトキシメチルカルボシラン等の複数のケイ素原子を含むシランモノマーに由来する構造単位等が挙げられる。[A] ポリシロキサンがその他の構造単位を有する場合、その他の構造単位の含有割合の上限としては、10モル%が好ましく、5モル%がより好ましく、2モル%がさらに好ましく、5モル%が特に好ましい。

[0064] 当該膜形成材料における [A] ポリシロキサンの含有量の下限としては、0.01質量%が好ましく、0.1質量%がより好ましく、0.5質量%がさらに好ましく、1質量%が特に好ましい。上記含有量の上限としては、20質量%が好ましく、10質量%がより好ましく、5質量%がさらに好ましく、3質量%が特に好ましい。[A] ポリシロキサンの含有量を上記範囲とすることで、当該膜形成材料の塗布性を向上できる。[A] ポリシロキサンは、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。

[0065] [A] ポリシロキサンの重量平均分子量 (Mw) の下限としては、1,000が好ましく、1,300がより好ましく、1,500がさらに好ましく、1,700が特に好ましい。上記Mwの上限としては、100,000が好ましく、20,000がより好ましく、7,000がさらに好ましく、3,000が特に好ましい。

[0066] 本明細書における [A] ポリシロキサンのMwは、東ソー社のGPCカラム (「G2000HXL」2本、「G3000HXL」1本及び「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ー (検出器: 示差屈折計) によ

り測定した値である。

[0067] < [B] 溶媒 >

当該膜形成材料は、[B] 溶媒を含有する。[B] 溶媒としては、例えばアルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、含窒素系溶媒等が挙げられる。[B] 溶媒は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

[0068] アルコール系溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*so-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*so-ブタノール等のモノアルコール系溶媒、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール系溶媒などが挙げられる。

[0069] ケトン系溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルー *n*-プロピルケトン、メチルー *i*so-ブチルケトン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

[0070] エーテル系溶媒としては、例えばエチルエーテル、*i*so-プロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

[0071] エステル系溶媒としては、例えば酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、酢酸 *n*-ブチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 *n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル等が挙げられる。

- [0072] 含窒素系溶媒としては、例えば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－メチルピロリドン等が挙げられる。
- [0073] これらの中でも、エーテル系溶媒及びエステル系溶媒が好ましく、成膜性に優れるため、グリコール構造を有するエーテル系溶媒及びエステル系溶媒がより好ましい。
- [0074] グリコール構造を有するエーテル系溶媒及びエステル系溶媒としては、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル等が挙げられる。これらの中でも、特に、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。
- [0075] [B] 溶媒中のグリコール構造を有するエーテル系溶媒及びエステル系溶媒の含有率の下限としては、20質量%が好ましく、60質量%がより好ましく、90質量%がさらに好ましく、100質量%が特に好ましい。
- [0076] 当該膜形成材料における[B] 溶媒の含有量の下限としては、80質量%が好ましく、90質量%がより好ましく、95質量%がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、99質量%が好ましく、98質量%がより好ましい。
- [0077] <任意成分>
- 当該膜形成材料は、塩基性化合物、酸発生剤等の任意成分を含有してもよい。
- [0078] [塩基性化合物]
- 上記塩基性化合物は、当該膜形成材料の硬化反応を促進し、その結果、形成されるケイ素含有膜の強度等を向上する。また、上記塩基性化合物は、上記ケイ素含有膜の酸性液による剥離性を向上する。上記塩基性化合物としては、例えば塩基性アミノ基を有する化合物や、酸の作用又は熱の作用により塩基性アミノ基を有する化合物を発生する塩基発生剤等が挙げられる。上記

塩基性アミノ基を有する化合物としては、例えばアミン化合物等が挙げられる。上記塩基発生剤としては、例えばアミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等が挙げられる。上記アミン化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物及び含窒素複素環化合物の具体例としては、例えば特開 2016-27370 号公報の段落 [0079] ~ [0082] に記載されている化合物等が挙げられる。

[0079] 当該膜形成材料が上記塩基性化合物を含有する場合、[A] ポリシロキサン 100 質量部に対する上記塩基性化合物の含有量としては、例えば 1 質量部以上 50 質量部以下である。

[0080] [酸発生剤]

上記酸発生剤は、露光又は加熱により酸を発生する成分である。当該膜形成材料が酸発生剤を含有することで、比較的低温（常温を含む）においても [A] ポリシロキサン化合物の縮合反応を促進できる。

[0081] 露光により酸を発生する酸発生剤（以下、「光酸発生剤」ともいう）としては、例えば特開 2004-168748 号公報における段落 [0077] ~ [0081] に記載の酸発生剤等が挙げられる。

[0082] また、加熱により酸を発生する酸発生剤（以下、「熱酸発生剤」ともいう）としては、上記特許文献において光酸発生剤として例示されているオニウム塩系酸発生剤や、2, 4, 4, 6-テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、アルキルスルホネート類等が挙げられる。

[0083] 当該膜形成材料が酸発生剤を含有する場合、この酸発生剤の [A] ポリシロキサン 100 質量部に対する含有量の下限としては、0.01 質量部が好ましく、0.1 質量部がより好ましく、0.5 質量部がさらに好ましく、1 質量部が特に好ましい。上記含有量の上限としては、20 質量部が好ましく、10 質量部がより好ましく、5 質量部がさらに好ましい。

[0084] 当該膜形成材料は、上記塩基性化合物及び酸発生剤以外にも、その他の任意成分を含有していてもよい。その他の任意成分としては、例えば界面活性

剤、ラジカル発生剤、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー等が挙げられる。当該膜形成材料がその他の任意成分を含有する場合、その含有量の上限としては、[A] ポリシロキサン 100 質量部に対して、2 質量部が好ましく、1 質量部がより好ましい。

[0085] <レジストプロセス用膜形成材料の調製方法>

当該膜形成材料の調製方法は特に限定されず、例えば [A] ポリシロキサン、[B] 溶媒及び必要に応じて任意成分を所定の割合で混合し、好ましくは、得られた混合溶液を孔径 0.2 μm のフィルターでろ過することにより調製することができる。

[0086] 当該膜形成材料の固形分濃度の下限としては、0.01 質量%が好ましく、0.1 質量%がより好ましく、0.5 質量%がさらに好ましく、1 質量%が特に好ましい。上記固形分濃度の上限としては、20 質量%が好ましく、10 質量%がより好ましく、5 質量%がさらに好ましく、3 質量%が特に好ましい。当該膜形成材料の固形分濃度とは、膜形成材料を 250℃で 30 分間焼成することで、膜形成材料中の固形分の質量を測定し、この固形分の質量を膜形成材料の質量で除することにより算出される値（質量%）である。

[0087] <ケイ素含有膜>

当該膜形成材料から得られるケイ素含有膜は、溶媒耐性を維持しつつ、酸素系ガスエッチング耐性及びアルカリ性過酸化水素水による剥離性に優れ、さらに、形状及び倒壊抑制性に優れるレジストパターンを形成することができる。従って、当該膜形成材料は、レジストプロセス、特に多層レジストプロセスにおける中間膜としてのケイ素含有膜を形成するための材料とし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中でも、90 nm よりも微細な領域（ArF、液浸露光での ArF、F₂、EUV、ナノインプリント等）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。

[0088] 上記ケイ素含有膜は、上述の当該膜形成材料を、基板、有機下層膜等の他の下層膜などの表面に塗工することにより塗膜を形成し、この塗膜を加熱処

理し、硬化させることにより形成することができる。

[0089] 当該膜形成材料を塗工する方法としては、例えば回転塗工法、ロールコート法、ディップ法等が挙げられる。加熱処理の温度の下限としては、50℃が好ましく、70℃がより好ましい。上記温度の上限としては、450℃が好ましく、300℃がより好ましい。形成されるケイ素含有膜の平均厚みの下限としては、10nmが好ましく、20nmがより好ましい。上記平均厚みの上限としては、200nmが好ましく、150nmがより好ましい。

[0090] <パターン形成方法>

当該パターン形成方法は、当該膜形成材料の塗工により基板の上側にケイ素含有膜を形成する工程（以下、「ケイ素含有膜形成工程」ともいう）と、上記ケイ素含有膜をパターン化する工程（以下、「ケイ素含有膜パターン化工程」ともいう）と、上記パターン化されたケイ素含有膜をマスクとして、基板にパターンを形成する工程（以下、「基板パターン形成工程」ともいう）とを備える。

[0091] 当該パターン形成方法によれば、当該膜形成材料を用いるので、溶媒耐性を維持しつつ、酸素系ガスエッチング耐性及びアルカリ性過酸化水素水による剥離性に優れるケイ素含有膜を形成することができ、さらに、形状及び倒壊抑制性に優れるレジストパターンを形成することができる。

[0092] 上記ケイ素含有膜パターン化工程は、上記ケイ素含有膜の上側にレジストパターンを形成する工程（以下、「レジストパターン形成工程」ともいう）と、上記レジストパターンをマスクとして上記ケイ素含有膜をエッチングする工程（以下、「ケイ素含有膜エッチング工程」ともいう）とを備えていてもよい。

[0093] 当該パターン形成方法は、必要に応じて、上記ケイ素含有膜形成工程前に、基板の上側に有機下層膜を形成する工程（以下、「有機下層膜形成工程」ともいう）をさらに備えていてもよい。また、当該パターン形成方法は、上記ケイ素含有膜形成工程後に、上記ケイ素含有膜を除去する工程（以下、「ケイ素含有膜除去工程」ともいう）をさらに備えていてもよい。以下、各工

程について説明する。

[0094] <有機下層膜形成工程>

本工程では、基板の上側に有機下層膜を形成する。当該パターン形成方法では、必要に応じて、有機下層膜形成工程を行うことができる。

[0095] 当該パターン形成方法において、有機下層膜形成工程を行う場合、有機下層膜形成工程後に、ケイ素含有膜形成工程を行い、ケイ素含有膜形成工程において、有機下層膜上に当該膜形成材料を用いてケイ素含有膜を形成する。

[0096] 上記基板としては、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、樹脂基板等が挙げられる。例えば、AMAT社の「ブラックダイヤモンド」、ダウケミカル社の「シルク」、JSR社の「LKD5109」等により形成される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。この基板としては、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。

[0097] 上記有機下層膜は、当該膜形成材料から形成されるケイ素含有膜とは異なるものである。有機下層膜は、レジストパターン形成において、ケイ素含有膜及び／又はレジスト膜が有する機能をさらに補ったり、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、反射防止性、塗布膜平坦性、フッ素系ガスに対する高エッチング耐性）を付与したりする膜のことである。

[0098] 有機下層膜としては、例えば反射防止膜等が挙げられる。反射防止膜形成材料としては、例えばJSR社の「NFC HM8006」等が挙げられる。

[0099] 有機下層膜は、有機下層膜形成用組成物を回転塗工法等により塗布して塗膜を形成した後、加熱することにより形成することができる。

[0100] <ケイ素含有膜形成工程>

本工程では、当該膜形成材料の塗工により、基板の上側にケイ素含有膜を形成する。本工程により、基板上に直接又は有機下層膜等の他の層を介してケイ素含有膜が形成される。

[0101] ケイ素含有膜の形成方法は特に限定されないが、例えば回転塗工法等の公知の方法により当該膜形成材料を基板上等に塗工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させて形成する方法等が挙げられる。

[0102] 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、 γ 線等の電磁波、電子線、分子線、イオンビーム等の粒子線などが挙げられる。

[0103] 塗膜を加熱する際の温度の下限としては、90℃が好ましく、150℃がより好ましく、200℃がさらに好ましい。上記温度の上限としては、550℃が好ましく、450℃がより好ましく、300℃がさらに好ましい。形成されるケイ素含有膜の平均厚みの下限としては、1nmが好ましく、10nmがより好ましく、20nmがさらに好ましい。上記平均厚みの上限としては、20,000nmが好ましく、1,000nmがより好ましく、100nmがさらに好ましい。

[0104] <ケイ素含有膜パターン化工程>

本工程では、上記ケイ素含有膜をパターン化する。本工程により、ケイ素含有膜形成工程で形成されたケイ素含有膜がパターンニングされる。ケイ素含有膜をパターン化する方法としては、例えばレジストパターン形成工程及びケイ素含有膜エッチング工程を備える方法等が挙げられる。

[0105] [レジストパターン形成工程]

本工程では、上記ケイ素含有膜の上側にレジストパターンを形成する。本工程により、ケイ素含有膜形成工程で形成されたケイ素含有膜の上側にレジストパターンが形成される。レジストパターンを形成する方法としては、例えばレジスト組成物を用いる方法、ナノインプリントリソグラフィー法を用いる方法等の従来公知の方法などが挙げられる。このレジストパターンは、通常、有機材料から形成される。

[0106] レジスト組成物を用いる方法としては、例えばレジスト組成物により上記ケイ素含有膜の上側にレジスト膜を形成する工程（以下、「レジスト膜形成工程」ともいう）と、上記レジスト膜を露光する工程（以下、「露光工

程」ともいう)と、上記露光されたレジスト膜を現像する工程(以下、「現像工程」ともいう)とを備える方法等が挙げられる。

[0107] (レジスト膜形成工程)

本工程では、レジスト組成物により上記ケイ素含有膜の上側にレジスト膜を形成する。本工程により、ケイ素含有膜の上側にレジスト膜が形成される。

[0108] レジスト組成物としては、例えば酸解離性基を有する重合体及び感放射線性酸発生剤を含有する感放射線性樹脂組成物(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が挙げられる。これらの中で、感放射線性樹脂組成物が好ましい。感放射線性樹脂組成物を用いた場合、アルカリ現像液で現像することでポジ型パターンを形成することができ、有機溶媒現像液で現像することでネガ型パターンを形成することができる。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。

[0109] 感放射線性樹脂組成物に含有される重合体は、酸解離性基を含む構造単位以外にも、例えばラクトン構造、環状カーボネート構造及び／又はスルトン構造を含む構造単位、アルコール性水酸基を含む構造単位、フェノール性水酸基を含む構造単位、フッ素原子を含む構造単位等を有していてもよい。上記重合体が、フェノール性水酸基を含む構造単位及び／又はフッ素原子を含む構造単位を有すると、露光における放射線として極端紫外線(EUV)、電子線等を用いる場合の感度を向上させることができる。

[0110] レジスト組成物の固形分濃度の下限としては、0.1質量%が好ましく、1質量%が好ましい。上記固形分濃度の上限としては、50質量%が好ましく、30質量%がより好ましい。レジスト組成物としては、孔径0.2 μm 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。当該パターン形成方法においては、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。

[0111] レジスト膜の形成方法としては、例えばレジスト組成物をケイ素含有膜上に塗工する方法等が挙げられる。レジスト組成物の塗工方法としては、例えば回転塗工法等の従来の方法などが挙げられる。レジスト組成物を塗工する際には、得られるレジスト膜が所定の膜厚となるように、塗工するレジスト組成物の量を調整する。

[0112] レジスト膜は、レジスト組成物の塗膜をプレベークすることにより、塗膜中の溶媒を揮発させて形成することができる。プレベークの温度は、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、プレベークの温度の下限としては、30℃が好ましく、50℃がより好ましい。上記温度の上限としては、200℃が好ましく、150℃がより好ましい。

[0113] (露光工程)

本工程では、上記レジスト膜を露光する。この露光は、例えばフォトリソ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行う。

[0114] 露光に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等に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、 γ 線等の電磁波、電子線、分子線、イオンビーム等の粒子線から適切に選択されるが、これらの中で、遠紫外線及び電子線が好ましく、KrFエキシマレーザー光(248nm)、ArFエキシマレーザー光(193nm)、F₂エキシマレーザー光(波長157nm)、Kr₂エキシマレーザー光(波長147nm)、ArKrエキシマレーザー光(波長134nm)、EUV(波長13nm等)及び電子線がより好ましく、ArFエキシマレーザー光、EUV及び電子線がさらに好ましい。また、露光の方法についても特に限定されず、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。

[0115] (現像工程)

本工程では、上記露光されたレジスト膜を現像する。これにより、レジストパターンが形成される。

[0116] 上記現像は、アルカリ現像でも有機溶媒現像でもよい。

[0117] アルカリ現像液としては、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、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化合物のうち少なくとも1種を溶解させたアルカリ性水溶液などが挙げられる。また、これらのアルカリ性水溶液は、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類などの水溶性有機溶媒、界面活性剤等を適量添加したものであってもよい。

[0118] 有機溶媒現像液としては、例えばケトン系溶媒、アルコール系溶媒、アミド系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒等の有機溶媒を主成分とする液などが挙げられる。これらの溶媒としては、例えば上記[B]有機溶媒として例示したそれぞれの溶媒と同様のもの等が挙げられる。これらの溶媒は1種単独でも、複数混合して用いてもよい。

[0119] 現像液で現像を行った後、好ましくは、洗浄し、乾燥することによって、フォトリソ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。

[0120] [ケイ素含有膜エッチング工程]

本工程では、上記レジストパターンをマスクとして、上記ケイ素含有膜をエッチングする。より具体的には、上記レジストパターン形成工程で形成されたレジストパターンをマスクとした1又は複数回のエッチングによって、パターンが形成されたケイ素含有膜を得る。

[0121] 上記エッチングは、ドライエッチングでもウェットエッチングでもよいが、ドライエッチングが好ましい。

[0122] ドライエッチングは、例えば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。ドライエッチングに使用するエッチングガスとしては、エッチングされるケイ素含有膜の元素組成等により、適宜選択することができ、例

例えば CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 等のフッ素系ガス、 Cl_2 、 BCl_3 等の塩素系ガス、 O_2 、 O_3 、 H_2O 等の酸素系ガス、 H_2 、 NH_3 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_4 、 C_3H_6 、 C_3H_8 、 HF 、 HI 、 HBr 、 HCl 、 NO 、 NH_3 、 BCl_3 等の還元性ガス、 He 、 N_2 、 Ar 等の不活性ガスなどが用いられる。これらのガスは混合して用いることもできる。ケイ素含有膜のドライエッチングには、通常フッ素系ガスが用いられ、これに酸素系ガスと不活性ガスとを混合したものが好適に用いられる。

[0123] <基板パターン形成工程>

本工程では、上記パターン化されたケイ素含有膜をマスクとして、基板にパターンを形成する。本工程は、通常、上記パターン化されたケイ素含有膜をマスクとして基板をエッチングすることにより行う。より具体的には、上記ケイ素含有膜エッチング工程で得られたケイ素含有膜に形成されたパターンをマスクとした1又は複数回のエッチングを行って、パターンニングされた基板を得る。

[0124] 基板上に有機下層膜を形成した場合には、ケイ素含有膜パターンをマスクとして有機下層膜をエッチングすることにより有機下層膜のパターンを形成した後に、この有機下層膜パターンをマスクとして基板をエッチングすることにより、基板にパターンを形成する。

[0125] 上記エッチングは、ドライエッチングでもウェットエッチングでもよいが、ドライエッチングが好ましい。

[0126] 有機下層膜にパターンを形成する際の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。ドライエッチングに使用するエッチングガスとしては、ケイ素含有膜及びエッチングされる有機下層膜の元素組成等により、適宜選択することができ、例えば、 CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 等のフッ素系ガス、 Cl_2 、 BCl_3 等の塩素系ガス、 O_2 、 O_3 、 H_2O 等の酸素系ガス、 H_2 、 NH_3 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_4 、 C_3H_6 、 C_3H_8 、 HF 、 HI 、 HBr 、 HCl 、

NO、NH₃、BCl₃等の還元性ガス、He、N₂、Ar等の不活性ガス等が用いられ、これらのガスは混合して用いることもできる。ケイ素含有膜パターンをマスクとした有機下層膜のドライエッチングには、通常、酸素系ガスが用いられる。

[0127] 有機下層膜パターンをマスクとして基板にパターンを形成する際の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。ドライエッチングに使用するエッチングガスとしては、有機下層膜及びエッチングされる基板の元素組成等により、適宜選択することができ、例えば上記有機下層膜のドライエッチングに用いられるエッチングガスとして例示したものと同様のエッチングガス等が挙げられる。複数回の異なるエッチングガスにより、エッチングを行ってもよい。なお、基板パターン形成工程後、基板上、有機下層膜パターン上等にケイ素含有膜が残留している場合には、後述のケイ素含有膜除去工程を行うことにより、ケイ素含有膜を除去することができる。

[0128] <ケイ素含有膜除去工程>

本工程では、上記ケイ素含有膜形成工程後に上記ケイ素含有膜を除去する。本工程が上記基板エッチング工程後に行われる場合、基板の上側に残存するケイ素含有膜が除去される。また、本工程は、上記基板エッチング工程前のパターン化された又はパターン化されていないケイ素含有膜に対して行うこともできる。

[0129] 上記ケイ素含有膜を除去する方法としては、例えば上記ケイ素含有膜をドライエッチングする方法、上記ケイ素含有膜に塩基性液や酸性液等の液体を接触させる方法等が挙げられる。上記液体としては、塩基性液が好ましい。

[0130] 上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、例えばCHF₃、CF₄、C₂F₆、C₃F₈、SF₆等のフッ素系ガス、Cl₂、BCl₃等の塩素系ガス等が用いられ、これらのガスは混合して用いることができる。

[0131] 上記塩基性液としては、アルカリ性過酸化水素水等が挙げられる。より具

体的には、アンモニア及び過酸化水素の混合水溶液（25%アンモニア水溶液／30%過酸化水素水溶液／水＝1／2／40混合水溶液（SC1））が特に好ましい。アルカリ性過酸化水素水を用いる場合、ウェット剥離の方法としては、ケイ素含有膜とアルカリ性過酸化水素水等とが、加熱条件下で一定時間接触できる方法であれば特に限定されず、例えばケイ素含有膜を有する基板を加熱したアルカリ性過酸化水素水に浸漬する方法、加熱環境下でアルカリ性過酸化水素水を吹き付ける方法、加熱したアルカリ性過酸化水素水を塗工する方法等が挙げられる。これらの各方法の後、基板を水洗し、乾燥させるとよい。

[0132] ケイ素含有膜除去工程を、アルカリ性過酸化水素水を用いて行う場合の温度の下限としては、40℃が好ましく、50℃がより好ましい。上記温度の上限としては、90℃が好ましく、80℃がより好ましい。

[0133] 浸漬する方法における浸漬時間の下限としては、0.2分が好ましく、0.5分がより好ましい。上記浸漬時間の上限としては、基板への影響を抑制する観点から、30分が好ましく、20分がより好ましく、10分がさらに好ましく、5分が特に好ましい。

実施例

[0134] 以下、実施例を説明する。なお、以下に示す実施例は、本発明の代表的な実施例の一例を示したものであり、これにより本発明の範囲が狭く解釈されることはない。

[0135] 本実施例における[A]ポリシロキサン溶液の固形分濃度の測定、及び[A]ポリシロキサンの重量平均分子量(Mw)の測定は下記の方法により行った。

[0136] [[A]ポリシロキサン溶液の固形分濃度]

[A]ポリシロキサン溶液0.5gを250℃で30分間焼成することで、この溶液0.5g中の固形分の質量を測定し、[A]ポリシロキサン溶液の固形分濃度(質量%)を算出した。

[0137] [重量平均分子量(Mw)の測定]

GPCカラム（東ソー社の「G2000HXL」2本、「G3000HXL」1本、「G4000HXL」1本）を使用し、流量：1.0 mL/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ー（検出器：示差屈折計）により測定した。

[0138] [膜の平均厚み]

膜の平均厚みは、分光エリプソメータ（J. A. WOOLLAM社の「M2000D」）を用いて測定した。

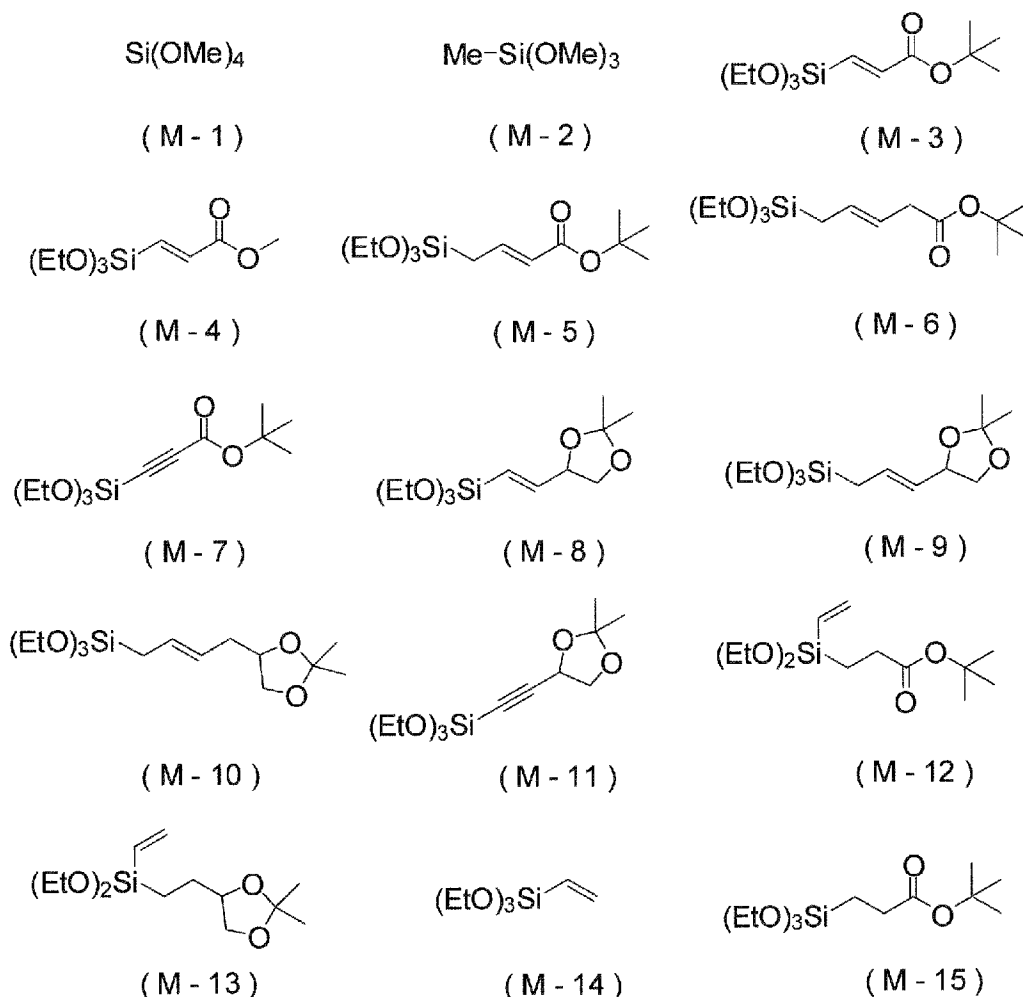
[0139] < [A] ポリシロキサンの合成 >

[A] ポリシロキサンの合成に用いた単量体を以下に示す。なお、以下の合成例においては特に断りのない限り、質量部は使用した単量体の合計質量を100質量部とした場合の値を意味する。

化合物（M-1）～（M-15）：下記式（M-1）～（M-15）で表される化合物

[0140]

[化9]



[0141] [合成例1] (ポリシロキサン (A-1) の合成)

反応容器において、上記式 (M-1) で表される化合物、上記式 (M-2) で表される化合物及び上記式 (M-3) で表される化合物をモル比率が 50 / 25 / 25 (モル%) となるようメタノール 142 質量部に溶解し、単量体溶液を調製した。上記反応容器内を 60℃ とし、攪拌しながら、6.25 質量% シュウ酸水溶液 47.9 質量部を 20 分間かけて滴下した。滴下開始を反応の開始時間とし、反応を 4 時間実施した。反応終了後、反応容器内を 30℃ 以下に冷却した。冷却した反応溶液に酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル 379 質量部を加えた後、エバポレーターを用いて、反応により生成したアルコール及び余剰の酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルを除去してポリシロキサン (A-1) の酢酸プロピレングリコール

モノメチルエーテル溶液を得た。ポリシロキサン（A-1）のMwは1, 820であった。このポリシロキサン（A-1）の酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液の固形分濃度は、11.1質量%であった。

[0142] [合成例2～14]（ポリシロキサン（A-2）～（A-11）及び（a-1）～（a-3）の合成）

下記表1に示す種類及び仕込み量の各単量体を使用した以外は、合成例1と同様にして、ポリシロキサン（A-2）～（A-11）及び（a-1）～（a-3）の酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。表1中の「-」は、該当する単量体を使用しなかったことを示す。得られた[A]ポリシロキサンの溶液における[A]ポリシロキサンのMw及び固形分濃度（質量%）を表1に合わせて示す。

[0143]

[表1]

	[A]ポリ シロキサン	単量体仕込み量(モル%)															固形分 濃度 (質量%)	Mw
		M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11	M-12	M-13	M-14	M-15		
合成例1	A-1	50	25	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11.1	1,820
合成例2	A-2	50	25	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.8	1,900
合成例3	A-3	50	25	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.9	1,780
合成例4	A-4	50	25	-	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.7	1,760
合成例5	A-5	50	25	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	10.5	1,830
合成例6	A-6	50	25	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-	11.0	1,880
合成例7	A-7	50	25	-	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-	-	11.2	1,880
合成例8	A-8	50	25	-	-	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-	11.2	1,800
合成例9	A-9	50	25	-	-	-	-	-	-	-	-	25	-	-	-	-	11.4	1,850
合成例10	A-10	50	35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-	11.2	1,930
合成例11	A-11	50	35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	11.0	1,900
合成例12	a-1	50	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11.2	2,050
合成例13	a-2	50	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	-	11.0	2,100
合成例14	a-3	50	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	11.1	2,100

[0144] [レジストプロセス用膜形成材料の調製]

レジストプロセス用膜形成材料の調製に用いた [A] ポリシロキサン以外の成分を以下に示す。

[0145] [[B] 溶媒]

B-1 : 酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル

[0146] [実施例 1]

[A] ポリシロキサン（固形分）としての (A-1) 1.8 質量部と、[B] 溶媒としての (B-1) 98.2 質量部（[A] ポリシロキサンの溶液に含まれる溶媒 (B-1) も含む）とを混合し、得られた溶液を孔径 0.2 μm のフィルターでろ過し、レジストプロセス用膜形成材料 (J-1) を調製した。

[0147] [実施例 2 ~ 11 及び比較例 1 ~ 3]

下記表 2 に示す種類及び配合量の各成分を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、レジストプロセス用膜形成材料 (J-2) ~ (J-11) 及び (j-1) ~ (j-3) を調製した。

[0148] <ケイ素含有膜の形成>

上記調製した各レジストプロセス用膜形成材料をシリコンウェハ（基板）上に、スピンコーター（東京エレクトロン社の「CLEAN TRACK ACT 12」）を用い、回転塗工法により塗工した。得られた塗膜に対し、220℃のホットプレートで1分間加熱した後、23℃で60秒間冷却することにより、表2の実施例1~11及び比較例1~3に示す平均厚み30nmのケイ素含有膜が形成された基板を得た。

[0149] <評価>

上記調製した膜形成材料を、下記項目について下記方法により評価した。評価結果を下記表2に合わせて示す。表2中の「-」は、評価しなかったことを示す。

[0150] [溶媒耐性]

上記得られたケイ素含有膜が形成された基板を、シクロヘキサン（20~

25℃)に10秒間浸漬し、乾燥させた。浸漬前後の膜の平均厚みを測定した。浸漬前の膜の平均厚みを T_0 と、浸漬後の膜の平均厚みを T_1 とした場合における膜厚変化率(%)を下記式により求めた。

$$\text{膜厚変化率 (\%)} = |T_1 - T_0| \times 100 / T_0$$

溶媒耐性は、膜厚変化率が1%未満の場合は「A」(良好)と、1%以上の場合は「B」(不良)と評価した。

[0151] [アルカリ性過酸化水素水による剥離性]

上記ケイ素含有膜が形成された基板を、アルカリ性過酸化水素水(25質量%アンモニア水溶液/30質量%過酸化水素水溶液/水=1/2/40(質量比)の混合液(SC1)、60~65℃)に5分間浸漬し、水で洗浄した。浸漬前後の膜の平均厚みを測定した。

浸漬前の平均厚みを S_0 と、浸漬後の平均厚みを S_1 とした場合、SC1浸漬による膜厚変化率(%)を下記式により求めた。

$$\text{膜厚変化率 (\%)} = (S_0 - S_1) \times 100 / S_0$$

アルカリ性過酸化水素水による剥離性は、膜厚変化率が99%以上の場合は「A」(良好)と、99%未満の場合は「B」(不良)と評価した。

[0152] [レジストパターンの形状及びレジストパターンの倒壊抑制性]

レジストパターンの形状及びレジストパターンの倒壊抑制性は、以下に示すリソグラフィー評価を行うことにより評価した。

[0153] (リソグラフィー評価、有機溶媒現像)

12インチシリコンウェハ上に、有機下層膜形成用組成物(JSR社の「NFC HM8006」)を上記スピンコーターにより塗工した後、250℃で60秒間加熱し、平均厚み100nmの有機下層膜を形成した。この有機下層膜上に、上記得られた膜形成材料を、上記スピンコーターにより塗工し、220℃で60秒間加熱し、23℃で60秒間冷却することにより平均厚み30nmのケイ素含有膜を形成した。次いで、感放射線性樹脂組成物(JSR社の「ARF AR2772JN」)をこのケイ素含有膜上に上記スピンコーターにより塗工し、90℃で60秒間加熱し、23℃で30秒間冷

却することにより平均厚み100nmのレジスト膜を形成した。

[0154] 次いで、ArF液浸露光装置（N I K O N社の「S 6 1 0 C」）を使用し、NA: 1.30、D i p o l eの光学条件にて、40nmライン／80nmピッチのパターン形成用のマスクサイズのマスクを介して露光した。100℃で60秒間加熱し、23℃で30秒間冷却した後、酢酸ブチルを現像液として30秒間パドル現像し、メチルイソブチルカルビノール（M I B C）で洗浄し、乾燥させることにより、レジストパターンが形成された評価用基板を得た。

[0155] （レジストパターンの形状及び倒壊抑制性の評価）

レジストパターンの形状及び倒壊抑制性は、以下のようにして測定した。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（日立ハイテクノロジーズ社の「C G - 4 0 0 0」）を用いた。

[0156] 上記レジストパターンの形成において、段階的に露光量を減少させて順次露光を行い、レジストパターンの倒壊が確認されない最小の露光量に対応する線幅を最小倒壊前寸法（nm）と定義してレジストパターンの倒壊抑制性の指標とした。レジストパターンの倒壊抑制性は、最小倒壊前寸法が32nm以下の場合は「A」（良好）と、32nmを超える場合は「B」（不良）と評価した。

[0157] レジストパターンの形状は、レジストパターンに裾引きがない場合は「A」（良好）と、パターン倒れ又は裾引きがある場合は「B」（不良）と評価した。

[0158] [酸素系ガスエッチング耐性]

上記得られたケイ素含有膜が形成された基板を、エッチング装置（東京エレクトロン社の「T a c t r a s - V i g u s」）を用いて、 $O_2=400\text{ sccm}$ 、PRESS. = 25mT、HF RF=200W、LF RF=0W、DCS=0V、RDC=50%、60secの条件にてエッチング処理し、処理前後の平均膜厚からエッチング速度（nm／分）を算出し、酸素系ガスエッチング耐性を評価した。エッチング速度が5nm／分未満の場合は

「A」（良好）と、5 nm／分以上の場合は「B」（不良）とした。

[0159] [表2]

	膜形成材料	[A]ポリシロキサン		[B]溶媒		評価結果				
		種類	質量部 (固形分)	種類	質量部	溶媒耐性	アルカリ性過酸 化水素水による 剥離性	レジスト パターンの 倒壊抑制性	レジスト パターンの 形状	酸素系ガス エッチング 耐性
実施例1	J-1	A-1	1.8	B-1	98.2	A	A	A	A	A
実施例2	J-2	A-2	1.8	B-1	98.2	A	A	A	A	A
実施例3	J-3	A-3	1.8	B-1	98.2	A	A	A	A	A
実施例4	J-4	A-4	1.8	B-1	98.2	A	A	A	A	A
実施例5	J-5	A-5	1.8	B-1	98.2	A	A	A	A	A
実施例6	J-6	A-6	1.8	B-1	98.2	A	A	A	A	A
実施例7	J-7	A-7	1.8	B-1	98.2	A	A	A	A	A
実施例8	J-8	A-8	1.8	B-1	98.2	A	A	A	A	A
実施例9	J-9	A-9	1.8	B-1	98.2	A	A	A	A	A
実施例10	J-10	A-10	1.8	B-1	98.2	A	A	A	A	A
実施例11	J-11	A-11	1.8	B-1	98.2	A	A	A	A	A
比較例1	j-1	a-1	1.8	B-1	98.2	A	—	B	B	A
比較例2	j-2	a-2	1.8	B-1	98.2	A	—	B	B	A
比較例3	j-3	a-3	1.8	B-1	98.2	A	—	A	B	B

[0160] 表2の結果から、実施例の膜形成材料によれば、形状及び倒壊抑制性に優れるレジストパターンを形成することができ、溶媒耐性を維持しつつ、酸素系ガスエッチング耐性及びアルカリ性過酸化水素水による剥離性に優れるケ

イ素含有膜を形成することができることが分かる。

産業上の利用可能性

[0161] 本発明のレジストプロセス用膜形成材料及びパターン形成方法によれば、溶媒耐性を維持しつつ、酸素系ガスエッチング耐性及びアルカリ性過酸化水素水による剥離性に優れるケイ素含有膜を形成することができ、さらに、形状及び倒壊抑制性に優れるレジストパターンを形成することができる。本発明のポリシロキサンは、当該レジストプロセス用膜形成材料のポリシロキサン成分として好適に用いることができる。従って、これらは、多層レジストプロセス等に好適に使用することができ、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造等に好適に用いることができる。

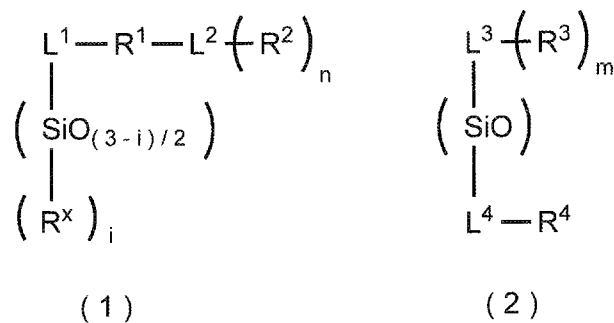
請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）又は式（２）で表される第１構造単位を有するポリシロキサンと、

溶媒と

を含有するレジストプロセス用膜形成材料。

[化1]

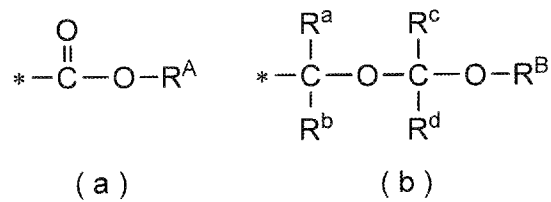


（式（１）中、 L^1 は、単結合又は炭素数１～２０の２価の有機基である。 R^1 は、エチンジイル基又は置換若しくは非置換のエテンジイル基である。 L^2 は、単結合又は炭素数１～２０の（ $n+1$ ）価の有機基である。 n は、１～３の整数である。 L^2 が単結合の場合、 n は１である。 R^2 は、極性基を含む１価の基である。 n が２以上の場合、複数の R^2 は同一又は異なる。 R^x は、エチレン性炭素－炭素二重結合及び炭素－炭素三重結合を含まない１価の基である。 i は、０～２の整数である。

式（２）中、 L^3 は、炭素数１～２０の（ $m+1$ ）価の有機基である。 m は、１～３の整数である。 R^3 は、極性基を含む１価の基である。 m が２以上の場合、複数の R^3 は同一又は異なる。 L^4 は、単結合又は炭素数１～２０の２価の有機基である。 R^4 は、置換若しくは非置換のエチニル基又は置換若しくは非置換のエテニル基である。）

[請求項2] 上記式（１）における R^2 及び上記式（２）における R^3 が、下記式（a）又は下記式（b）で表される請求項１に記載のレジストプロセス用膜形成材料。

[化2]



(式 (a) 及び (b) 中、*は、上記式 (1) における L^2 若しくは R^1 又は上記式 (2) における L^3 に結合する部位を示す。

式 (a) 中、 R^{A} は、炭素数 1 ～ 20 の 1 価の炭化水素基である。

式 (b) 中、 R^{B} は、炭素数 1 ～ 20 の 1 価の炭化水素基であるか、又は R^{B} と R^{a} とが互いに合わせられこれらが結合する原子鎖と共に環員数 5 ～ 20 の環構造を形成する。 R^{a} 及び R^{b} は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 20 の 1 価の炭化水素基であるか、又はこれらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数 3 ～ 20 の環構造を表す。 R^{c} 及び R^{d} は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 20 の 1 価の炭化水素基であるか、又はこれらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数 3 ～ 20 の環構造を表す。)

[請求項3] 上記式 (a) における R^{A} の炭化水素基が、鎖状炭化水素基又は脂環式炭化水素基である請求項 2 に記載のレジストプロセス用膜形成材料。

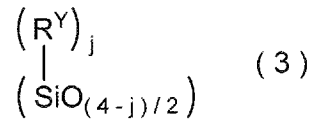
[請求項4] 上記式 (b) における R^{B} と R^{a} とが互いに合わせられこれらが結合する原子鎖と共に環員数 5 ～ 20 の環構造を形成する請求項 2 又は請求項 3 に記載のレジストプロセス用膜形成材料。

[請求項5] 上記式 (1) における L^2 が、単結合又はメタンジイル基である請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載のレジストプロセス用膜形成材料。

[請求項6] 上記ポリシロキサンが、下記式 (3) で表される第 2 構造単位をさらに有する請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載のレジストプ

ロセス用膜形成材料。

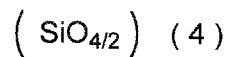
[化3]



(式(3)中、 R^Y は、炭素数1～20の1価の炭化水素基である。
 j は、1～3の整数である。 j が2以上の場合、複数の R^Y は同一又は異なる。)

[請求項7] 上記ポリシロキサンが、下記式(4)で表される第3構造単位をさらに有する請求項1から請求項6のいずれか1項に記載のレジストプロセス用膜形成材料。

[化4]



[請求項8] 上記ポリシロキサンを構成する全構造単位に対する上記第1構造単位の含有割合が、0.1モル%以上50モル%以下である請求項1から請求項7のいずれか1項に記載のレジストプロセス用膜形成材料。

[請求項9] 多層レジストプロセスに用いられる請求項1から請求項8のいずれか1項に記載のレジストプロセス用膜形成材料。

[請求項10] 請求項1から請求項9のいずれか1項に記載のレジストプロセス用膜形成材料の塗工により、基板の上側にケイ素含有膜を形成する工程と、

上記ケイ素含有膜をパターン化する工程と、

上記パターン化されたケイ素含有膜をマスクとして、基板にパターンを形成する工程と

を備えるパターン形成方法。

[請求項11] 上記ケイ素含有膜形成工程後に、

上記ケイ素含有膜を除去する工程

をさらに備える請求項10に記載のパターン形成方法。

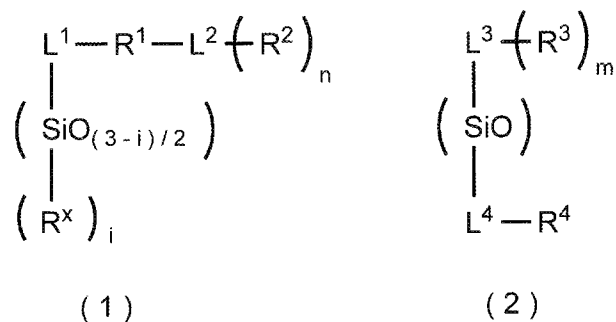
[請求項12] 上記ケイ素含有膜を除去する工程が、上記ケイ素含有膜に塩基性液を接触させて上記ケイ素含有膜を除去することを特徴とする請求項1に記載のパターン形成方法。

[請求項13] 上記ケイ素含有膜パターン化工程が、
 上記ケイ素含有膜の上側にレジストパターンを形成する工程と、
 上記レジストパターンをマスクとして、上記ケイ素含有膜をエッチングする工程と
 を備える請求項10、請求項11又は請求項12に記載のパターン形成方法。

[請求項14] 上記ケイ素含有膜形成工程前に、
 基板の上側に有機下層膜を形成する工程
 をさらに備える請求項10から請求項13のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

[請求項15] 下記式(1)又は式(2)で表される構造単位を有するポリシロキサン。

[化5]



(式(1)中、 L^1 は、単結合又は炭素数1～20の2価の有機基である。 R^1 は、エチンジイル基又は置換若しくは非置換のエテンジイル基である。 L^2 は、単結合又は炭素数1～20の $(n+1)$ 価の有機基である。 n は、1～3の整数である。 L^2 が単結合の場合、 n は1である。 R^2 は、極性基を含む1価の基である。 n が2以上の場合、複数の R^2 は同一又は異なる。 R^x は、エチレン性炭素—炭素二重

結合及び炭素－炭素三重結合を含まない1価の基である。iは、0～2の整数である。

式(2)中、 L^3 は、炭素数1～20の $(m+1)$ 価の有機基である。mは、1～3の整数である。 R^3 は、極性基を含む1価の基である。mが2以上の場合、複数の R^3 は同一又は異なる。 L^4 は、単結合又は炭素数1～20の2価の有機基である。 R^4 は、置換若しくは非置換のエチニル基又は置換若しくは非置換のエテニル基である。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/005727

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G03F7/11(2006.01)i, C08G77/20(2006.01)i, G03F7/20(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, G03F7/20, G03F7/26

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CPlus/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	WO 2016/111210 A1 (JSR CORPORATION) 14 July 2016, paragraphs [0247], [0248], [0325]-[0357], [0380], synthetic example 24, examples 25, 43 & TW 201627771 A	1-15
A	JP 2016-074772 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 12 May 2016, paragraphs [0201]-[0240] & US 2016/0096977 A1, paragraphs [0205]-[0253] & KR 10-2016-0040436 A & TW 201631070 A	1-15

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 23.04.2018	Date of mailing of the international search report 01.05.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/005727

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-011411 A (JSR CORPORATION) 21 January 2016, paragraphs [0128]-[0169] & US 2015/0355546 A1, paragraphs [0161]-[0215] & KR 10-2015-0140223 A & TW 201546183 A	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/005727

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17 (2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
[see extra sheet]

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/005727

(Continuation of Box No. III)

Document 1: WO 2016/111210 A1 (JSR CORPORATION) 14 July 2016, paragraphs [0247], [0248], [0325]-[0357], [0380], synthetic example 24, examples 25, 43 & TW 201627771 A

Claims are classified into the following two inventions.

(Invention 1) Claims 1-14

The invention in claims 1-9 of the present application lacks novelty in light of document 1 and thus has no special technical feature. Claims 1-9 are thus classified as invention 1. Moreover, claims 10-14 directly or indirectly depend on claim 1 and thus are classified as invention 1.

(Invention 2) Claim 15

The invention in claim 15 of the present application has a technical feature of "polysiloxane having a structural unit represented by formula (1) or (2)" in common with claim 1 classified as invention 1. However, the technical feature does not make a contribution over the prior art in light of document 1 and thus cannot be said to be a special technical feature. There is no other same or corresponding special technical feature between claims 15 and 1. Thus, claim 15 cannot be classified as invention 1 and is classified as invention 2.

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, C08G77/20(2006.01)i, G03F7/20(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, G03F7/20, G03F7/26

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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	WO 2016/111210 A1 (J S R株式会社) 2016.07.14, [0247] - [0248], [0325] - [0357], [0380], 合成例24, 実施例25, 43 & TW 201627771 A	1-15
A	JP 2016-074772 A (信越化学工業株式会社) 2016.05.12, [0201] - [0240] & US 2016/0096977 A1 [0205]-[0253] & KR 10-2016-0040436 A & TW 201631070 A	1-15

☑ 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

23.04.2018

国際調査報告の発送日

01.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

塚田 剛士

2H

8359

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 2016-011411 A (J S R株式会社) 2016.01.21, [O 1 2 8] — [O 1 6 9] & US 2015/0355546 A1 [0161]-[0215] & KR 10-2015-0140223 A & TW 201546183 A	1-15

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページを参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

文献 1 : WO 2016/111210 A1 (J S R 株式会社) 2016.07.14,
[0247] – [0248], [0325] – [0357], [0380],
合成例 24, 実施例 25, 43 & TW 201627771 A

請求の範囲は、以下の 2 つの発明に区分される。

(発明 1) 請求項 1 – 14

本願の請求項 1 – 9 に係る発明は、文献 1 により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。したがって、請求項 1 – 9 を発明 1 に区分する。また、請求項 10 – 14 は、直接又は間接的に請求項 1 に従属するため、発明 1 に区分する。

(発明 2) 請求項 15

本願の請求項 15 に係る発明は、発明 1 に区分された請求項 1 と、「式 (1) 又は式 (2) で表される構造単位を有するポリシロキサン」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献 1 の記載内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、請求項 15 と請求項 1 との間に、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しないため、請求項 15 は発明 1 に区分できない。したがって、請求項 15 を発明 2 に区分する。