

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7587984号
(P7587984)

(45)発行日 令和6年11月21日(2024.11.21)

(24)登録日 令和6年11月13日(2024.11.13)

(51)国際特許分類

G 0 3 F	7/11 (2006.01)	G 0 3 F	7/11	5 0 2
C 0 8 G	77/16 (2006.01)	G 0 3 F	7/11	5 0 3
C 0 8 G	77/38 (2006.01)	C 0 8 G	77/16	
H 0 1 L	21/027 (2006.01)	C 0 8 G	77/38	
		H 0 1 L	21/30	5 7 3

請求項の数 9 (全47頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-507800(P2020-507800)
 (86)(22)出願日 平成31年3月18日(2019.3.18)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2019/011245
 (87)国際公開番号 WO2019/181873
 (87)国際公開日 令和1年9月26日(2019.9.26)
 審査請求日 令和3年12月16日(2021.12.16)
 審判番号 不服2023-16231(P2023-16231/J
 1)
 審判請求日 令和5年9月26日(2023.9.26)
 (31)優先権主張番号 特願2018-51617(P2018-51617)
 (32)優先日 平成30年3月19日(2018.3.19)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000003986
 日産化学株式会社
 東京都中央区日本橋二丁目5番1号
 (74)代理人 110001999
 弁理士法人はなぶさ特許商標事務所
 柴山 亘
 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化
 学株式会社 材料科学研究所内
 武田 諭
 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化
 学株式会社 材料科学研究所内
 石橋 謙
 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化
 学株式会社 材料科学研究所内
 中島 誠

最終頁に続く

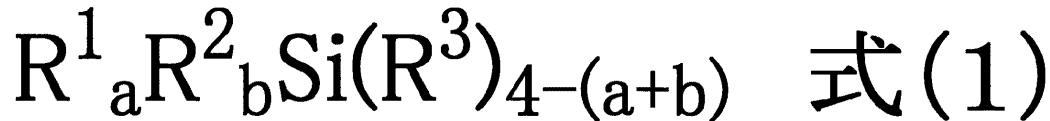
(54)【発明の名称】 保護されたフェノール基と硝酸を含むシリコン含有レジスト下層膜形成組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

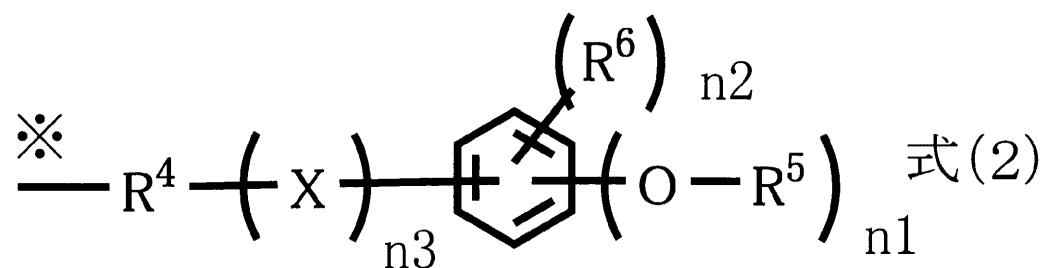
シランとして加水分解性シラン(a)の加水分解縮合物(c)と、硝酸イオンと溶媒と
 を含み、該加水分解性シラン(a)が式(1)：

【化1】

〔式(1)中、R¹は式(2)：

10

【化2】

{式(2)中、Xは酸素原子を示し、R⁴は単結合又は炭素原子数1のアルキレン基を示

20

し、R⁵は炭素原子数1乃至10のアルコキシ基を含んでいても良い炭素原子数1乃至10のアルキル基を示し、R⁶は炭素原子数1乃至10のアルキル基を示し、n₁は1 n₁ 5、0 n₂ (5 - n₁)、n₃は1を示し、Xはケイ素原子との結合位置を示す(ただし、Xが酸素原子、R⁴が単結合及びn₃が1である場合を除く)。}の有機基であり且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものである。R²はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルコキシアリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカブト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものである。R³はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示す。aは1の整数を示し、bは0乃至2の整数を示し、a+bは1乃至3の整数を示す。}の加水分解性シランを含むリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物であつて、

前記硝酸イオンを前記リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物中に1 ppm乃至1000 ppmの範囲で含有する、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。

【請求項2】

加水分解性シラン(a)及び/又はその加水分解物(b)を更に含む請求項1に記載のレジスト下層膜形成組成物。

【請求項3】

加水分解縮合物(c)は、式(1)の加水分解性シラン中の式(2)の官能基が(水素原子)/(水素原子+R⁵基)のモル比として1%乃至100%である請求項1又は請求項2に記載のレジスト下層膜形成組成物。

【請求項4】

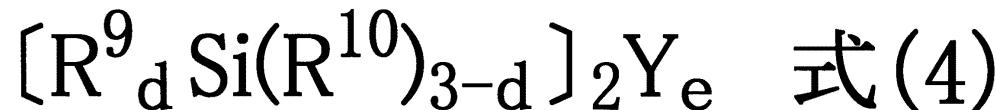
該加水分解性シラン(a)が、前記式(1)の加水分解性シランとその他の加水分解性シランの組み合わせであり、その他の加水分解性シランが式(3)：

【化3】



(式(3)中、R⁷はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルコキシアリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカブト基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものであり、R⁸はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子を示し、cは0乃至3の整数を示す。)、及び式(4)：

【化4】



(式(4)中、R⁹はアルキル基で且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものであり、R¹⁰はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、Yはアルキレン基又はアリーレン基を示し、dは0又は1の整数を示し、eは0又は1の整数である。)からなる群より選ばれた少なくとも1種の加水分解性シランである請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物。

【請求項5】

請求項1の前記式(1)の加水分解性シランと請求項4の前記式(3)の加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解性シランの加水分解縮合物をポリマーとして含む請求項4に記載のレジスト下層膜形成組成物。

【請求項6】

10

20

30

40

50

水、酸、光酸発生剤、界面活性剤、金属酸化物、又はそれらの組み合わせをからなる添加剤を更に含む請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物。

【請求項7】

加水分解性シランの加水分解縮合物(c)、又は加水分解性シランの加水分解縮合物(c)と加水分解性シラン(a)及び/又はその加水分解物(b)と、硝酸イオンと溶媒とを含むポリマー溶液を、極性基含有フィルターを含むフィルターで濾過する工程(A)を含む請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物の製造方法。

【請求項8】

極性基含有フィルターがナイロン製フィルターである請求項7に記載のレジスト下層膜形成組成物の製造方法。

10

【請求項9】

ポリマー溶液に請求項6に記載の添加剤を加えた溶液をフィルターで濾過する工程(B)を更に加える請求項8に記載のレジスト下層膜形成組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置の製造に使用される基板とレジスト(例えば、フォトレジスト、電子線レジスト)の間に下層膜を形成するための組成物に関する。詳しくは、半導体装置製造のリソグラフィー工程においてフォトレジストの下層に使用される下層膜を形成するためのリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物に関する。また、当該下層膜形成組成物を用いたレジストパターンの形成方法に関する。

20

【0002】

従来から半導体装置の製造において、フォトレジストを用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウエハー等の半導体基板上にフォトレジストの薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像し、得られたフォトレジストパターンを保護膜として基板をエッチング処理することにより、基板表面に、前記パターンに対応する微細凹凸を形成する加工法である。ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線もKrFエキシマレーザー(248nm)からArFエキシマレーザー(193nm)へと短波長化される傾向にある。これに伴い活性光線の半導体基板からの反射の影響が大きな問題となってきた。

30

【0003】

また、半導体基板とフォトレジストとの間の下層膜として、シリコンやチタン等の金属元素を含むハードマスクとして知られる膜を使用することが行なわれている。この場合、レジストとハードマスクでは、その構成成分に大きな違いがあるため、それらのドライエッチングによって除去される速度は、ドライエッチングに使用されるガス種に大きく依存する。そして、ガス種を適切に選択することにより、フォトレジストの膜厚の大きな減少を伴うことなく、ハードマスクをドライエッチングによって除去することが可能となる。このように、近年の半導体装置の製造においては、反射防止効果を初め、さまざまな効果を達成するために、半導体基板とフォトレジストの間にレジスト下層膜が配置されるようになってきている。そして、これまでレジスト下層膜用の組成物の検討が行なわれてきているが、その要求される特性の多様性などから、レジスト下層膜用の新たな材料の開発が望まれている。

40

【0004】

例えば、フェニル基含有クロモファーを有するシリコン含有レジスト下層膜形成組成物を、リソグラフィー工程で半導体基板上に塗布して焼成したレジスト下層膜が開示されている(特許文献1参照)。

【0005】

例えばフェノプラスチック架橋反応性を示すポリシロキサンをベース樹脂とする感放射線性組成物が開示されている(特許文献2参照)。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】国際公開 2015/194555号パンフレット

【文献】国際公開 2016/199762号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

極性の高いポリシロキサン溶液はイオン性不純物を多く含有する場合がある。これらイオン性不純物は多価金属イオンや、それら金属又は金属酸化物の荷電性コロイド粒子はイオン交換樹脂でも除去する事が難しい場合がある。その様な場合に極性基を含有するフィルターで濾過することがある。極性基を含有するフィルターは、その極性基がポリシロキサン成分と反応してポリシロキサンの分子量増大や、ゲル化等の問題を生じる場合がある。また、ポリシロキサン溶液の加熱処理を含む溶媒置換工程で塩酸等の揮発性触媒は除去されてしまうが、高分子量の酸ではフィルターろ過時にフィルターで取り除かれて、フィルター通過時にポリシロキサンが不安定になる虞があった。

【0008】

そこで、本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、半導体装置の製造に用いることのできるリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を提供することを目的とする。詳しくは、ハードマスクとして使用できるレジスト下層膜を形成するためのリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を提供することである。

また、フィルターを経由する異物のろ過工程を経た後でも安定なポリシロキサンを含むレジスト下層膜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】

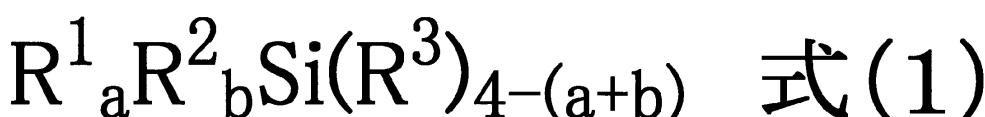
【0009】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定量の硝酸を含有するポリシロキサン溶液が、イオン性不純物を除去する極性基含有フィルターの通過時に安定にろ過する事を見出し、本発明を完成した。

【0010】

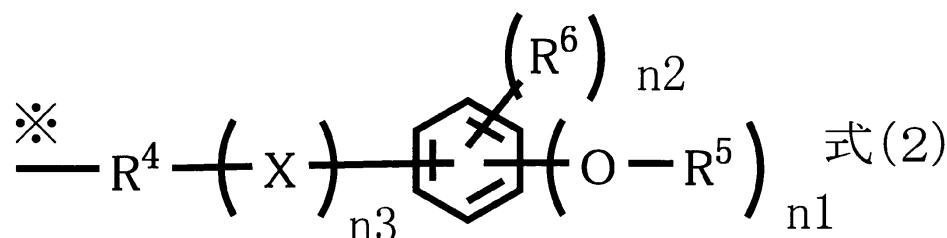
すなわち、本発明は第1観点として、シランとして加水分解性シラン(a)の加水分解縮合物(c)と、硝酸イオンと溶媒とを含み、該加水分解性シラン(a)が式(1)：

【化1】



〔式(1)中、R¹は式(2)：

【化2】



(式(2)中、Xは酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を示し、R⁴は単結合又は炭素原子数1乃至10のアルキレン基を示し、R⁵は炭素原子数1乃至10のアルコキシ基を含んでいても良い炭素原子数1乃至10のアルキル基を示し、R⁶は炭素原子数1乃至10のアルキル基を示し、n1は1 n1 5、0 n2 (5 - n1)、n3は0又は1を

10

20

30

40

50

示し、 S i はケイ素原子との結合位置を示す。) の有機基であり且つ $\text{S i} - \text{C}$ 結合によりケイ素原子と結合しているものである。 R^2 はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルコキシアリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つ $\text{S i} - \text{C}$ 結合によりケイ素原子と結合しているものである。 R^3 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示す。 a は 1 の整数を示し、 b は 0 乃至 2 の整数を示し、 $a + b$ は 1 乃至 3 の整数を示す。) の加水分解性シランを含むリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物に関する。

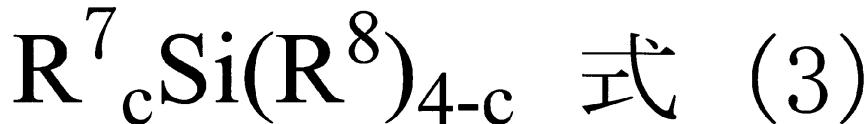
第 2 観点として、加水分解性シラン (a) 及び / 又はその加水分解物 (b) を更に含む第 1 観点に記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

第 3 観点として、硝酸イオンをレジスト下層膜形成組成物中に 1 ppm 乃至 1000 ppm の範囲で含有する第 1 観点又は第 2 観点に記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

第 4 観点として、加水分解縮合物 (c) は、式 (1) の加水分解性シラン中の式 (2) の官能基が (水素原子) / (水素原子 + R^5 基) のモル比として 1 % 乃至 100 % である第 1 観点乃至第 3 観点のいずれか一に記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

第 5 観点として、該加水分解性シラン (a) が、前記式 (1) の加水分解性シランとその他の加水分解性シランの組み合わせであり、他の加水分解性シランが式 (3) :

【化 3】

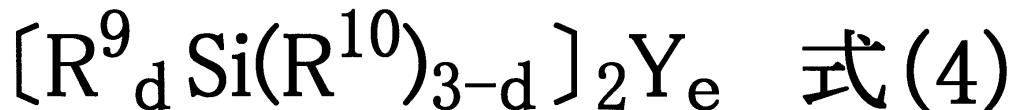


10

20

(式 (3) 中、 R^7 はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルコキシアリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つ $\text{S i} - \text{C}$ 結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^8 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子を示し、 c は 0 乃至 3 の整数を示す。) 、及び式 (4) :

【化 4】



30

(式 (4) 中、 R^9 はアルキル基で且つ $\text{S i} - \text{C}$ 結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^{10} はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、 Y はアルキレン基又はアリーレン基を示し、 d は 0 又は 1 の整数を示し、 e は 0 又は 1 の整数である。) からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の加水分解性シランである第 1 観点乃至第 4 観点のいずれか一に記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

第 6 観点として、第 1 観点の前記式 (1) の加水分解性シランと第 5 観点の前記式 (3) の加水分解性シランの組み合わせからなる加水分解性シランの加水分解縮合物をポリマーとして含む第 5 観点に記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

第 7 観点として、更に水、酸、光酸発生剤、界面活性剤、金属酸化物、又はそれらの組み合わせをからなる添加剤を更に含む第 1 観点乃至第 6 観点のいずれか一に記載のレジスト下層膜形成組成物に関する。

第 8 観点として、加水分解性シランの加水分解縮合物 (c) 、又は加水分解性シランの加水分解縮合物 (c) と加水分解性シラン (a) 及び / 又はその加水分解物 (b) と、硝酸イオンと溶媒とを含むポリマー溶液を、極性基含有フィルターを含むフィルターで濾過する工程 (A) を含む第 1 観点乃至第 7 観点のいずれか一に記載のレジスト下層膜形成組成物の製造方法に関する。

40

50

第9観点として、極性基含有フィルターがナイロン製フィルターである第8観点に記載のレジスト下層膜形成組成物の製造方法に関する。

第10観点として、ポリマー溶液に第7観点に記載の添加剤を加えた溶液をフィルターで濾過する工程(B)を更に加える第8観点又は第9観点に記載のレジスト下層膜形成組成物の製造方法に関する。

第11観点として、第1観点乃至第7観点のいずれか一に記載のレジスト下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し、焼成しレジスト下層膜を形成する工程、前記下層膜の上にレジスト用組成物を塗布しレジスト層を形成する工程、前記レジスト層を露光する工程、露光後にレジストを現像しレジストパターンを得る工程、レジストパターンによりレジスト下層膜をエッチングする工程、及びパターン化されたレジスト層とレジスト下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法に関する。

第12観点として、半導体基板上に有機下層膜を形成する工程、その上に第1観点乃至第7観点のいずれか一に記載のレジスト下層膜形成組成物を塗布し焼成しレジスト下層膜を形成する工程、前記レジスト下層膜の上にレジスト用組成物を塗布しレジスト層を形成する工程、前記レジスト層を露光する工程、露光後にレジストを現像しレジストパターンを得る工程、レジストパターンによりレジスト下層膜をエッチングする工程、パターン化されたレジスト下層膜により有機下層膜をエッチングする工程、及びパターン化された有機下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法に関する。

【発明の効果】

【0011】

本発明では基板上にレジスト下層膜を塗布法により形成するか、又は基板上の有機下層膜を介してその上にレジスト下層膜を塗布法により形成し、そのレジスト下層膜上にレジスト膜(例えば、フォトレジスト、電子線レジスト)を形成する。そして、露光と現像によりレジストパターンを形成し、そのレジストパターンの形成されたレジスト膜を用いてレジスト下層膜をドライエッチングしてパターンの転写を行い、そのパターン化されたレジスト下層膜により基板を加工するか、又は有機下層膜をエッチングによりパターン転写しその有機下層膜により基板の加工を行う。

【0012】

レジスト膜に微細なパターンを形成する上で、パターン倒れを防ぐためにレジスト膜厚が薄くなる傾向がある。レジストの薄膜化によりその下層に存在する膜にレジスト膜のパターンを転写するためのドライエッチングは、上層の膜よりも下層膜のエッチング速度が高くなればパターン転写ができない。本発明では基板上に有機下層膜を介するか、又は有機下層膜を介さず、その上に本願レジスト下層膜(無機系シリコン系化合物含有)を被覆し、その上にレジスト膜(有機レジスト膜)を被覆する。有機系成分の膜と無機系成分の膜はエッチングガスの選択によりドライエッチング速度が大きく異なり、有機系成分の膜は酸素系ガスでドライエッチング速度が高くなり、無機系成分の膜はハロゲン含有ガスでドライエッチング速度が高くなる。

【0013】

例えばレジスト膜にレジストパターンを形成し、その下層に存在している本願レジスト下層膜をハロゲン含有ガスでドライエッチングしてレジスト下層膜にパターンを転写し、そのパターンを転写されたレジスト下層膜を用いてハロゲン含有で基板加工を行う。あるいは、パターン転写されたレジスト下層膜を用いて、その下層の有機下層膜を酸素系ガスでドライエッチングして有機下層膜にパターン転写を行って、そのパターン転写された有機下層膜を用いて、ハロゲン含有ガスで基板加工を行う。

【0014】

近年、半導体最先端デバイスではレジストの薄膜化が顕著であって、Tri-Laye'rプロセスにおいても、シリコン含有レジスト下層膜にリソグラフィー特性の向上が求められているが、本発明ではフェノール性ヒドロキシル基やヒドロキシアルキル基が上層のレジストとの密着性向上により良好なレジストパターンの発現や、溶剤耐性、現像液耐性の向上が発揮される。上層レジストをアルカリ現像液で現像した場合は、ホール形成にお

10

20

30

40

50

けるスカムの低減に効果を発揮する。また、上層レジストを有機溶剤による現像を行った場合は、ライン形成における倒れ抑制に効果を発揮する。

【0015】

本発明では加水分解性シランとして保護されたフェノール基を有する加水分解性シランを含むものである。フェノール基を保護しない状態で加水分解性シランを加水分解し縮合してポリシロキサンを製造する場合、フェノール性水酸基の脱水縮合が同時に進行しゲル状構造になる。それを避けるためにフェノール基を保護して加水分解と縮合が行われる。その加水分解触媒に本発明では硝酸が用いられる。

【0016】

本発明のポリシロキサン溶液は、硝酸を含有することで、ナイロンフィルター等の極性基含有フィルターを通過させ、イオン性異物を除去した後もポリシロキサン溶液が安定に存在するという効果を奏する。ポリシロキサンは加水分解性シランの加水分解物を縮合し得られるが、加水分解触媒が非揮発性の酸であり、且つナイロンフィルターを通過できる硝酸が使用される。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明はシランとして加水分解性シラン(a)の加水分解縮合物(c)と、硝酸イオンと溶媒とを含み、該加水分解性シラン(a)が式(1)の加水分解性シランを含むリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物である。

【0018】

式(1)中、R¹は式(2)の有機基であり且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものである。R²はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルコキシアリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものである。R³はアルコキシ基、アシリオキシ基、又はハロゲン基を示す。aは1の整数を示し、bは0乃至2の整数を示し、a+bは1乃至3の整数を示す。

【0019】

式(2)中、Xは酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を示し、R⁴は単結合又は炭素原子数1乃至10のアルキレン基を示し、R⁵は炭素原子数1乃至10のアルコキシ基を含んでいても良い炭素原子数1乃至10のアルキル基を示し、R⁶は炭素原子数1乃至10のアルキル基を示し、n₁は1 n₁ 5、0 n₂ (5 - n₁)、n₃は0又は1を示し、 はケイ素原子との結合位置を示す。

【0020】

本発明では加水分解性シラン(a)及び/又はその加水分解物(b)を更に含むことができる。

【0021】

全シラン中で式(1)のシランは、50モル%以下、又は1乃至50モル%、3乃至50モル%、5乃至50モル%、7乃至50モル%、又は7乃至40モル%、又は7乃至35モル%、又は7乃至30モル%、又は7乃至20モル%、又は10乃至50モル%、又は10乃至45モル%、又は10乃至40モル%、又は10乃至35モル%、又は10乃至30モル%、又は7乃至20モル%の範囲で用いることができる。

【0022】

本発明のレジスト下層膜形成組成物は、式(1)の加水分解性シラン、又は式(1)の加水分解性シランとその他の加水分解性シラン(例えば式(3)の加水分解性シラン)、その加水分解物、又はその加水分解縮合物と、溶剤とを含む。そして任意成分として酸、水、アルコール、硬化触媒、酸発生剤、他の有機ポリマー、吸光性化合物、金属酸化物、及び界面活性剤等を含むことができる。

【0023】

本発明のレジスト下層膜形成組成物における固体分は、例えば0.1質量%乃至50質量%

10

20

30

40

50

量%、又は0.1質量%乃至30質量%、0.1質量%乃至25質量%である。ここで固形分とはレジスト下層膜形成組成物の全成分から溶剤成分を除いたものである。

【0024】

固形分中に占める加水分解性シラン、その加水分解物、及びその加水分解縮合物の割合は、20質量%以上であり、例えば50質量%乃至100質量%、60質量%乃至99質量%、70質量%乃至99質量%である。

【0025】

上記アルキル基は直鎖又は分枝を有する炭素原子数1乃至10のアルキル基であり、例えばメチル基、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、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、1-メチル-n-ブチル基、2-メチル-n-ブチル基、3-メチル-n-ブチル基、1,1-ジメチル-n-プロピル基、1,2-ジメチル-n-プロピル基、2,2-ジメチル-n-プロピル基、1-エチル-n-プロピル基、n-ヘキシリル基、1-メチル-n-ペンチル基、2-メチル-n-ペンチル基、3-メチル-n-ペンチル基、4-メチル-n-ペンチル基、1,1-ジメチル-n-ブチル基、1,2-ジメチル-n-ブチル基、1,3-ジメチル-n-ブチル基、2,2-ジメチル-n-ブチル基、2,3-ジメチル-n-ブチル基、3,3-ジメチル-n-ブチル基、1-エチル-n-ブチル基、2-エチル-n-ブチル基、1,1,2-トリメチル-n-プロピル基、1,2,2-トリメチル-n-プロピル基、1-エチル-1-メチル-n-プロピル基及び1-エチル-2-メチル-n-プロピル基等が挙げられる。

10

【0026】

また環状アルキル基を用いることもでき、例えば炭素原子数1乃至10の環状アルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1,2-ジメチル-シクロプロピル基、2,3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、シクロヘキシリル基、1-メチル-シクロペンチル基、2-メチル-シクロペンチル基、3-メチル-シクロペンチル基、1-エチル-シクロブチル基、2-エチル-シクロブチル基、3-エチル-シクロブチル基、1,2-ジメチル-シクロブチル基、1,3-ジメチル-シクロブチル基、2,2-ジメチル-シクロブチル基、2,3-ジメチル-シクロブチル基、2,4-ジメチル-シクロブチル基、3,3-ジメチル-シクロブチル基、1-n-プロピル-シクロプロピル基、2-n-プロピル-シクロプロピル基、1-i-プロピル-シクロプロピル基、2-i-プロピル-シクロプロピル基、1,2,2-トリメチル-シクロプロピル基、1,2,3-トリメチル-シクロプロピル基、2,2,3-トリメチル-シクロプロピル基、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル基及び2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基等が挙げられる。

20

【0027】

アルキレン基は上記アルキル基に由来するアルキレン基を挙げることができる。例えばメチル基であればメチレン基、エチル基であればエチレン基、プロピル基であればプロピレン基が挙げられる。

30

【0028】

アルケニル基としては炭素原子数2乃至10のアルケニル基であり、エテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチル-1-エテニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-エチルエテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-ブテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、2-エチル-2-プロペニル基、2-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、2-メチル-3-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、3-メチル-3-ブテニル基、1,1-ジ

40

50

メチル - 2 - プロペニル基、1 - i - プロピルエテニル基、1, 2 - ジメチル - 1 - プロペニル基、1, 2 - ジメチル - 2 - プロペニル基、1 - シクロペンテニル基、2 - シクロペンテニル基、3 - シクロペンテニル基、1 - ヘキセニル基、2 - ヘキセニル基、3 - ヘキセニル基、4 - ヘキセニル基、5 - ヘキセニル基、1 - メチル - 1 - ペンテニル基、1 - メチル - 2 - ペンテニル基、1 - メチル - 3 - ペンテニル基、1 - メチル - 4 - ペンテニル基、1 - n - ブチルエテニル基、2 - メチル - 1 - ペンテニル基、2 - メチル - 2 - ペンテニル基、2 - メチル - 3 - ペンテニル基、2 - メチル - 4 - ペンテニル基、2 - n - プロピル - 2 - プロペニル基、3 - メチル - 1 - ペンテニル基、3 - メチル - 2 - ペンテニル基、3 - メチル - 3 - ペンテニル基、3 - メチル - 4 - ペンテニル基、3 - エチル - 3 - ブテニル基、4 - メチル - 1 - ペンテニル基、4 - メチル - 2 - ペンテニル基、4 - メチル - 3 - ペンテニル基、4 - メチル - 4 - ペンテニル基、1, 1 - ジメチル - 2 - ブテニル基、1, 1 - ジメチル - 3 - ブテニル基、1, 2 - ジメチル - 1 - ブテニル基、1, 2 - ジメチル - 2 - ブテニル基、1, 2 - ジメチル - 3 - ブテニル基、1 - メチル - 2 - エチル - 2 - プロペニル基、1 - s - ブチルエテニル基、1, 3 - ジメチル - 1 - ブテニル基、1, 3 - ジメチル - 2 - ブテニル基、1, 3 - ジメチル - 3 - ブテニル基、1 - i - ブチルエテニル基、2, 2 - ジメチル - 3 - ブテニル基、2, 3 - ジメチル - 1 - ブテニル基、2, 3 - ジメチル - 2 - ブテニル基、2, 3 - ジメチル - 3 - ブテニル基、2 - i - プロピル - 2 - プロペニル基、3, 3 - ジメチル - 1 - ブテニル基、1 - エチル - 1 - ブテニル基、1 - エチル - 2 - ブテニル基、1 - エチル - 3 - ブテニル基、1 - n - プロピル - 1 - プロペニル基、1 - n - プロピル - 2 - プロペニル基、2 - エチル - 1 - ブテニル基、2 - エチル - 2 - ブテニル基、2 - エチル - 3 - ブテニル基、1, 1, 2 - トリメチル - 2 - プロペニル基、1 - t - ブチルエテニル基、1 - メチル - 1 - エチル - 2 - プロペニル基、1 - エチル - 2 - メチル - 1 - プロペニル基、1 - エチル - 2 - メチル - 2 - プロペニル基、1 - i - プロピル - 1 - プロペニル基、1 - i - プロピル - 2 - プロペニル基、1 - メチル - 2 - シクロペンテニル基、1 - メチル - 3 - シクロペンテニル基、2 - メチル - 1 - シクロペンテニル基、2 - メチル - 2 - シクロペンテニル基、2 - メチル - 3 - シクロペンテニル基、2 - メチル - 4 - シクロペンテニル基、2 - メチル - 5 - シクロペンテニル基、2 - メチレン - シクロペンチル基、3 - メチル - 1 - シクロペンテニル基、3 - メチル - 2 - シクロペンテニル基、3 - メチル - 3 - シクロペンテニル基、3 - メチル - 4 - シクロペンテニル基、3 - メチル - 5 - シクロペンテニル基、3 - メチレン - シクロペンチル基、1 - シクロヘキセニル基、2 - シクロヘキセニル基及び3 - シクロヘキセニル基等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

アリール基としては炭素数6乃至20のアリール基が挙げられ、例えばフェニル基、o - メチルフェニル基、m - メチルフェニル基、p - メチルフェニル基、o - クロロフェニル基、m - クロロフェニル基、p - クロロフェニル基、o - フルオロフェニル基、p - メルカブトフェニル基、o - メトキシフェニル基、p - メトキシフェニル基、p - アミノフェニル基、p - シアノフェニル基、- ナフチル基、- ナフチル基、o - ビフェニリル基、m - ビフェニリル基、p - ビフェニリル基、1 - アントリル基、2 - アントリル基、9 - アントリル基、1 - フェナントリル基、2 - フェナントリル基、3 - フェナントリル基、4 - フェナントリル基及び9 - フェナントリル基が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

エポキシ基を有する有機基としては、グリシドキシメチル基、グリシドキシエチル基、グリシドキシプロピル基、グリシドキシブチル基、エポキシシクロヘキシル基等が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

アクリロイル基を有する有機基としては、アクリロイルメチル基、アクリロイルエチル基、アクリロイルプロピル基等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

メタクリロイル基を有する有機基としては、メタクリロイルメチル基、メタクリロイル

10

20

30

40

50

エチル基、メタクリロイルプロピル基等が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

メルカプト基を有する有機基としては、エチルメルカプト基、ブチルメルカプト基、ヘキシリルメルカプト基、オクチルメルカプト基等が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

シアノ基を有する有機基としては、シアノエチル基、シアノプロピル基等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

上記炭素原子数1乃至10のアルコキシ基としては、炭素原子数1乃至10の直鎖、分岐、環状のアルキル部分を有するアルコキシ基が挙げられ、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、i-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチロキシ基、1-メチル-n-ブトキシ基、2-メチル-n-ブトキシ基、3-メチル-n-ブトキシ基、1,1-ジメチル-n-プロポキシ基、1,2-ジメチル-n-プロポキシ基、2,2-ジメチル-n-プロポキシ基、1-エチル-n-プロポキシ基、n-ヘキシロキシ基、1-メチル-n-ペンチロキシ基、2-メチル-n-ペンチロキシ基、3-メチル-n-ペンチロキシ基、4-メチル-n-ペンチロキシ基、1,1-ジメチル-n-ブトキシ基、1,2-ジメチル-n-ブトキシ基、1,3-ジメチル-n-ブトキシ基、2,2-ジメチル-n-ブトキシ基、2,3-ジメチル-n-ブトキシ基、3,3-ジメチル-n-ブトキシ基、1-エチル-n-ブトキシ基、2-エチル-n-ブトキシ基、1,1,2-トリメチル-n-プロポキシ基、1,2,2-トリメチル-n-プロポキシ基、1-エチル-1-メチル-n-プロポキシ基及び1-エチル-2-メチル-n-プロポキシ基等が、また環状のアルコキシ基としてはシクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、1-メチル-シクロプロポキシ基、2-メチル-シクロプロポキシ基、シクロペンチロキシ基、1-メチル-シクロブトキシ基、2-メチル-シクロブトキシ基、3-メチル-シクロブトキシ基、1,2-ジメチル-シクロプロポキシ基、2,3-ジメチル-シクロプロポキシ基、1-エチル-シクロプロポキシ基、2-エチル-シクロブロポキシ基、シクロヘキシロキシ基、1-メチル-シクロペンチロキシ基、2-メチル-シクロペンチロキシ基、3-メチル-シクロペンチロキシ基、1-エチル-シクロブトキシ基、2-エチル-シクロブトキシ基、3-エチル-シクロブトキシ基、1,2-ジメチル-シクロブトキシ基、1,3-ジメチル-シクロブトキシ基、2,2-ジメチル-シクロブトキシ基、2,3-ジメチル-シクロブトキシ基、2,4-ジメチル-シクロブトキシ基、3,3-ジメチル-シクロブトキシ基、1-n-プロピル-シクロプロポキシ基、2-n-プロピル-シクロプロポキシ基、1-i-プロピル-シクロプロポキシ基、2-i-プロピル-シクロプロポキシ基、1,2,2-トリメチル-シクロプロポキシ基、1,2,3-トリメチル-シクロプロポキシ基、2,2,3-トリメチル-シクロプロポキシ基、1-エチル-2-メチル-シクロプロポキシ基、2-エチル-1-メチル-シクロプロポキシ基、2-エチル-2-メチル-シクロプロポキシ基及び2-エチル-3-メチル-シクロプロポキシ基等が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

ルボニルオキシ基、2,2-ジメチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、2,3-ジメチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、3,3-ジメチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、1-エチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、2-エチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、1,1,2-トリメチル-n-プロピルカルボニルオキシ基、1,2,2-トリメチル-n-プロピルカルボニルオキシ基、1-エチル-1-メチル-n-プロピルカルボニルオキシ基、1-エチル-2-メチル-n-プロピルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基、及びトシリカルボニルオキシ基等が挙げられる。

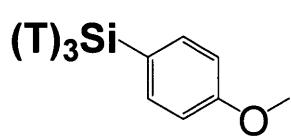
【0037】

上記ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

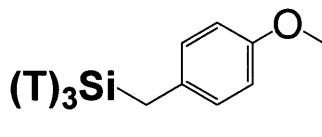
【0038】

式(1)の加水分解性シランは以下に例示することができる。

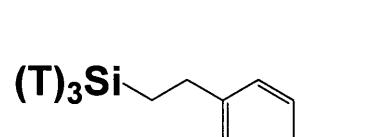
【化5】



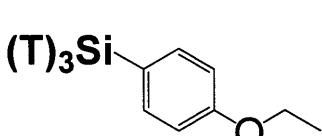
式(1-1)



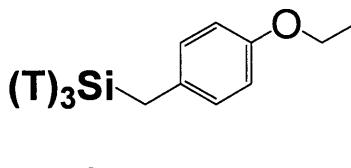
式(1-2)



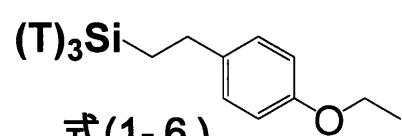
式(1-3)



式(1-4)

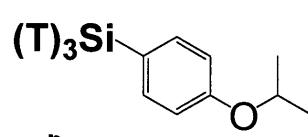


式(1-5)

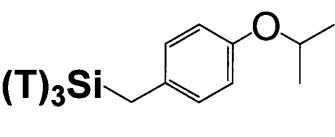


式(1-6)

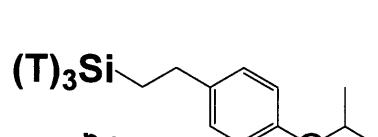
【化6】



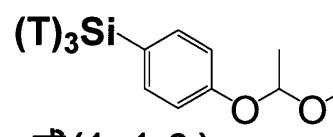
式(1-7)



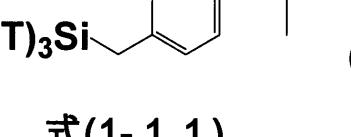
式(1-8)



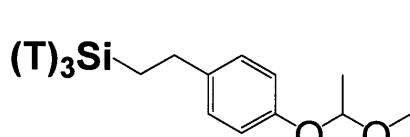
式(1-9)



式(1-10)



式(1-11)



式(1-12)

10

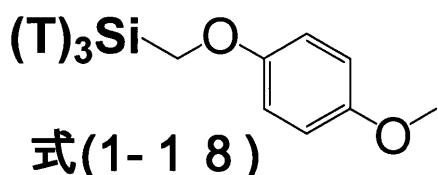
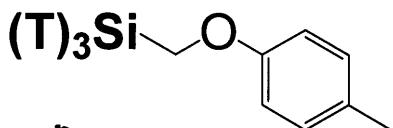
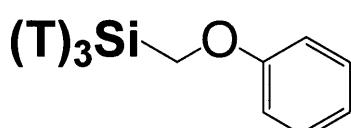
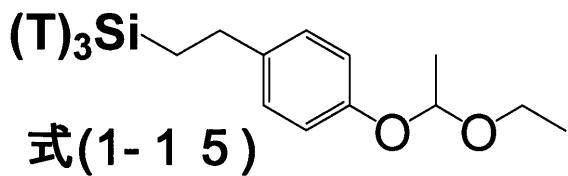
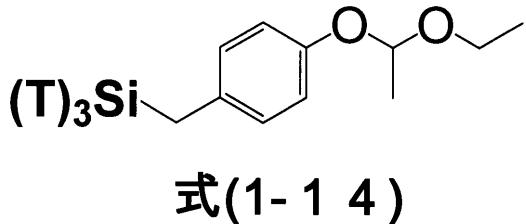
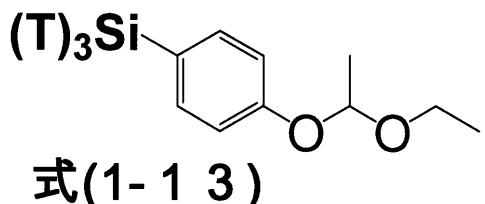
20

30

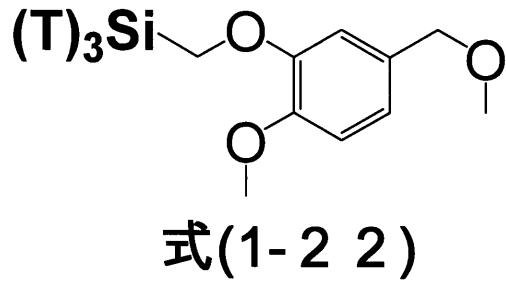
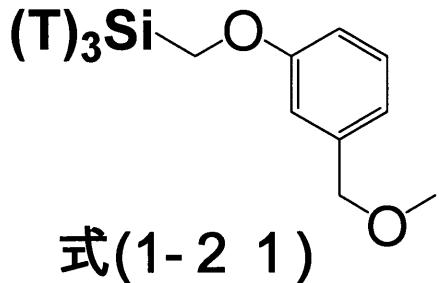
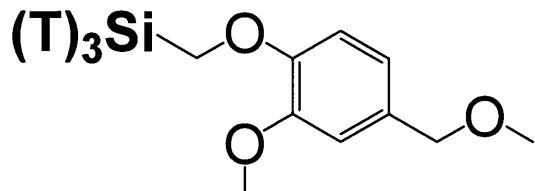
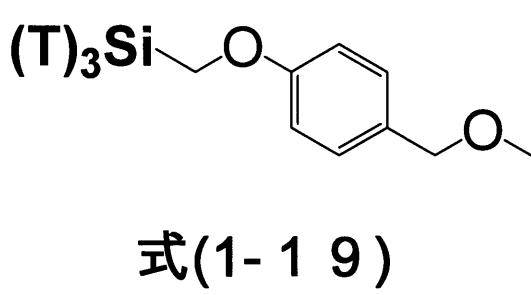
40

50

【化 7】



【化 8】



【0039】

上記 T はアルコキシ基、アシリルオキシ基、又はハロゲン原子からなる加水分解性基であり、例えばメトキシ基、エトキシ基が好適に用いる事ができる。

【0040】

10

20

30

40

50

本発明では該加水分解性シラン(a)が、前記式(1)の加水分解性シランとその他の加水分解性シランの組み合わせであり、その他の加水分解性シランが前記式(3)及び前記式(4)からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の加水分解性シランを用いることができる。

[0 0 4 1]

式(3)中、R⁷はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルコキシアリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つS - C結合によりケイ素原子と結合しているものであり、R⁸はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、cは0乃至3の整数を示す。

【 0 0 4 2 】

式(4)中、 R^9 はアルキル基で且つSi-C結合によりケイ素原子と結合しているものであり、 R^{10} はアルコキシ基、アシリオキシ基、又はハロゲン基を示し、Yはアルキレン基又はアリーレン基を示し、dは0又は1の整数を示し、eは0又は1の整数である。

【 0 0 4 3 】

上記アルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、もしくはシアノ基を有する有機基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン基は上述の例を用いることができる。

[0 0 4 4]

10

20

30

40

50

[0045]

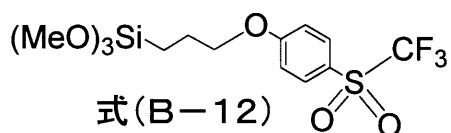
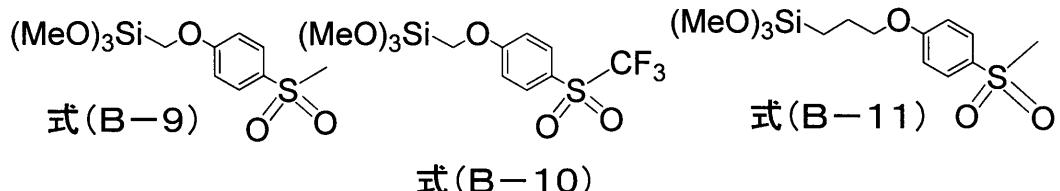
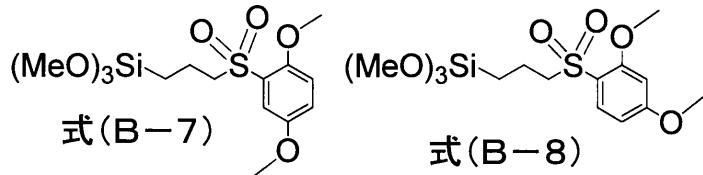
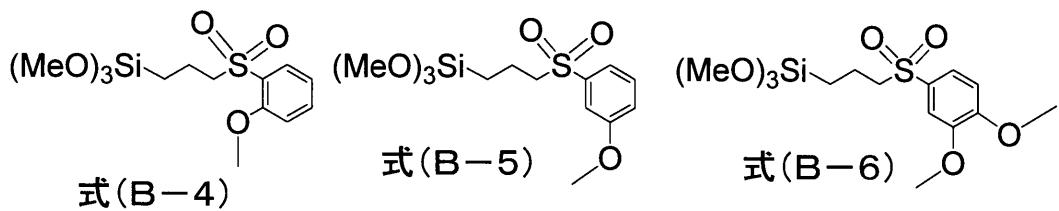
式(4)で示されるケイ素含有化合物は例えば、メチレンビストリメトキシシラン、メチレンビストリクロロシラン、メチレンビストリアセトキシシラン、エチレンビストリエトキシシラン、エチレンビストリクロロシラン、エチレンビストリアセトキシシラン、ブロピレンビストリエトキシシラン、ブチレンビストリメトキシシラン、フェニレンビストリメトキシシラン、フェニレンビストリエトキシシラン、フェニレンビスマチルジエトキシシラン、フェニレンビスマチルジメトキシシラン、ナフチレンビストリメトキシシラン

、ビストリメトキシジシラン、ビストリエトキシジシラン、ビスエチルジエトキシジシラン、ビスマチルジメトキシジシラン等が挙げられる。

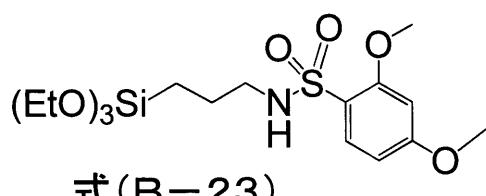
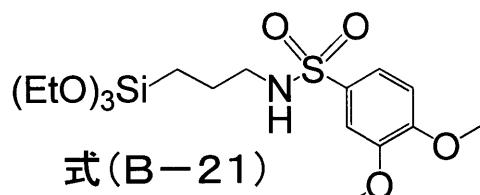
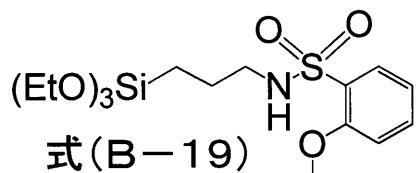
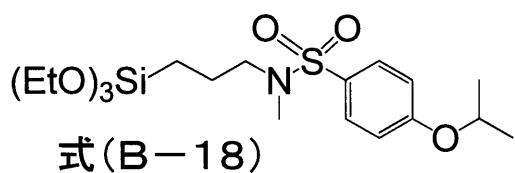
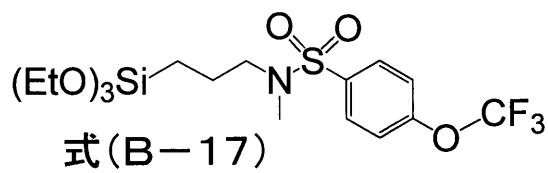
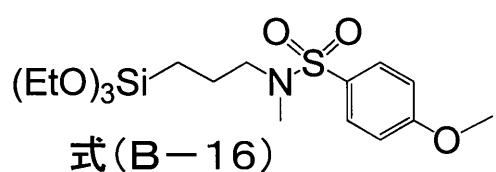
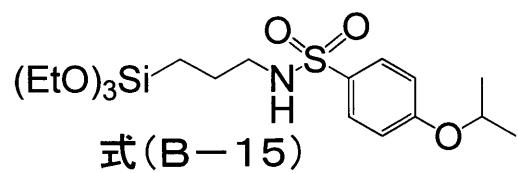
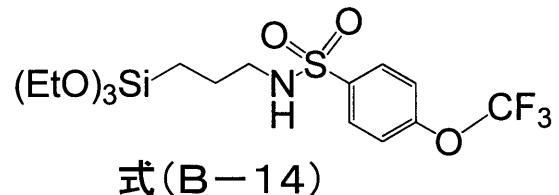
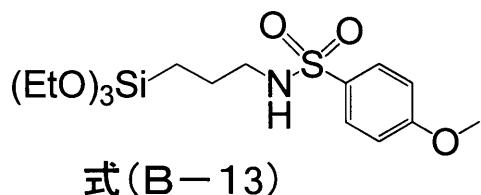
【 0 0 4 6 】

本発明では更に加水分解性シラン(a)として、スルホン基を有するシランや、スルホニアミド基を有するシランを用いることができ、それらは例えば以下に例示することができる。

【 化 9 】



【化10】



10

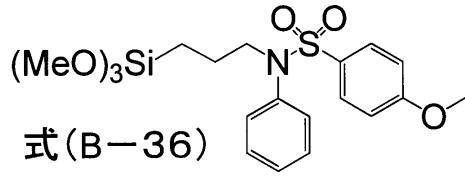
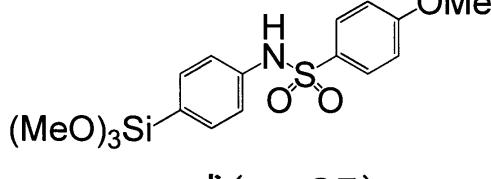
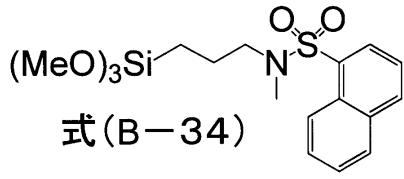
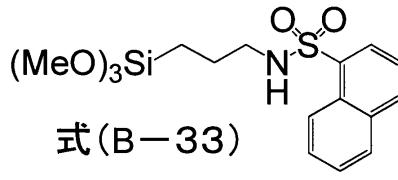
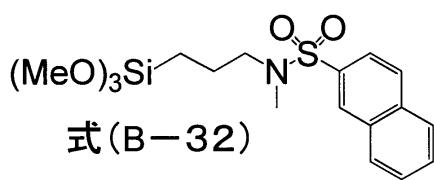
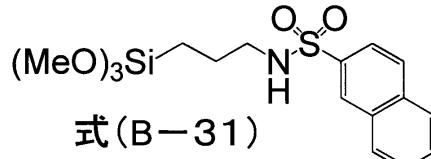
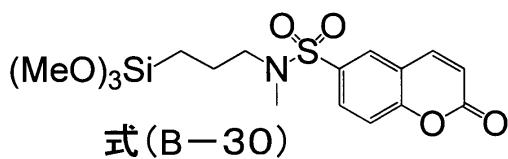
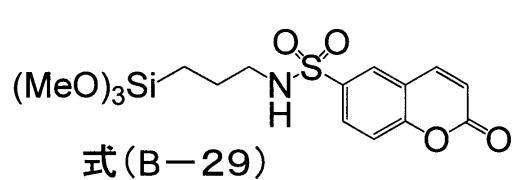
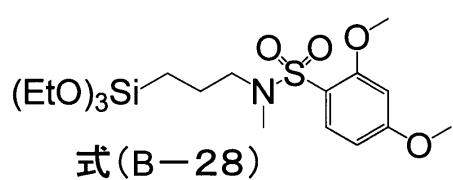
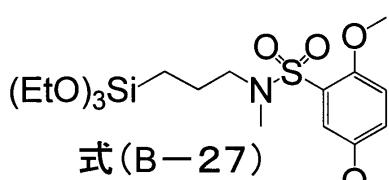
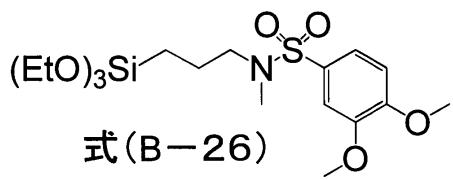
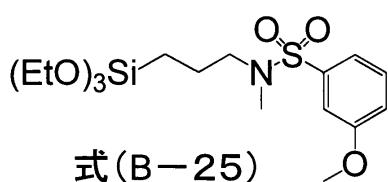
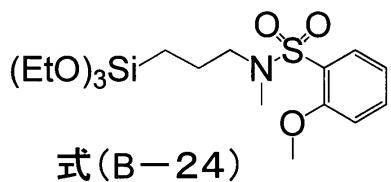
20

30

40

50

【化 1 1】



【 0 0 4 7 】

本発明に用いられる加水分解縮合物（ポリシロキサン）(c)の具体例としては以下に例示される。

10

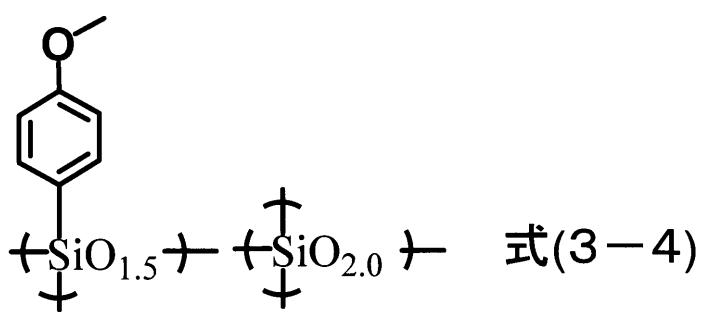
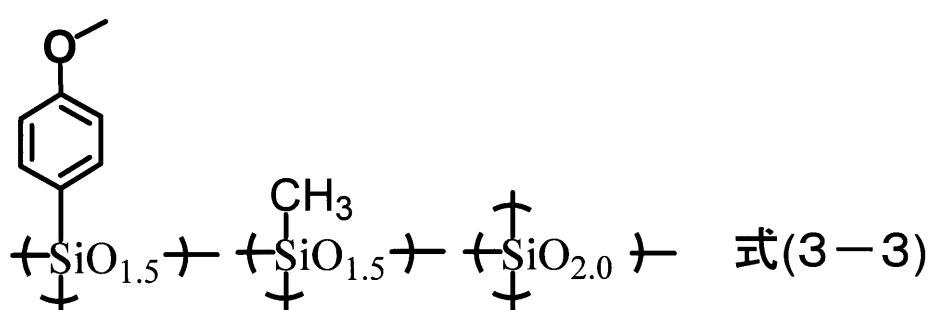
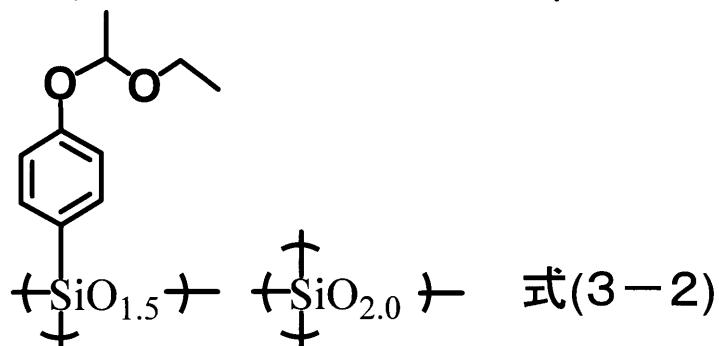
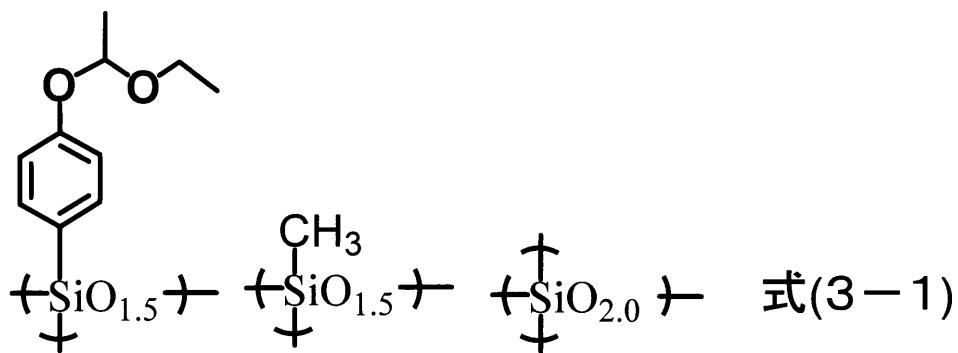
20

30

40

50

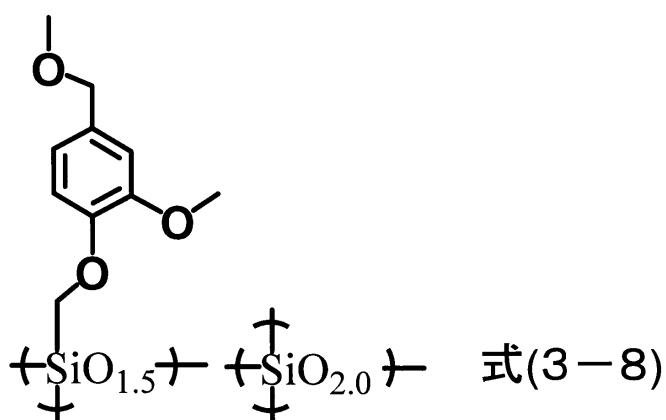
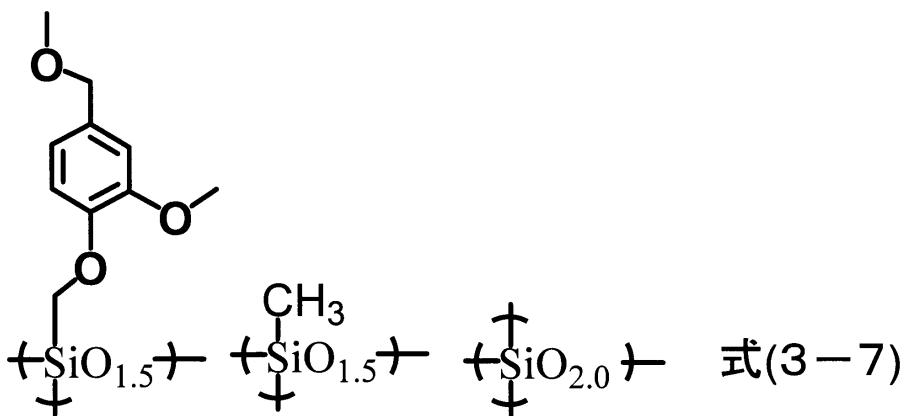
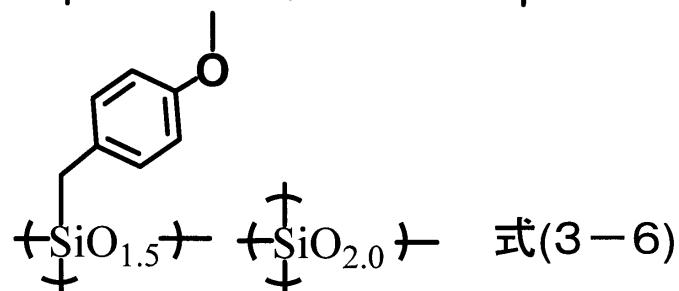
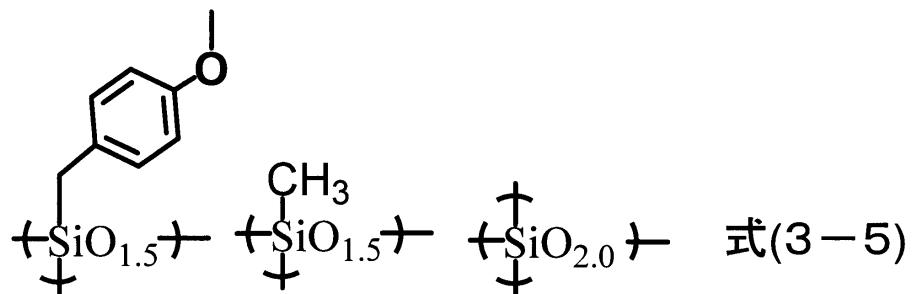
【化 1 2】



40

50

【化 1 3】



40

【0048】

本発明に用いられる加水分解縮合物（ポリシリコサン）は、加水分解触媒として硝酸を用いて加水分解性シランを加水分解して製造されるが、加水分解と縮合が進行しその後に還流を行うが、その過程でフェノールの保護基がおよそ1%乃至100%の割合で脱離してフェノールに変化する。加水分解縮合物（c）は、式（1）の加水分解性シラン中の式（2）の官能基が（水素原子）/（水素原子+R⁵基）のモル比として1%乃至100%である。

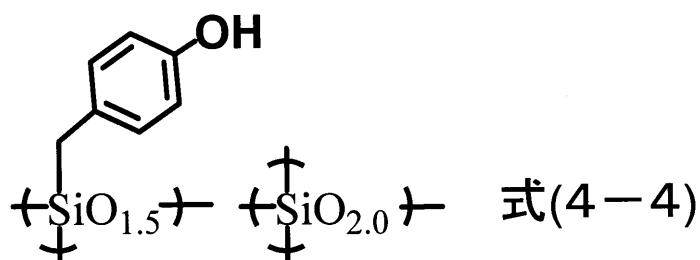
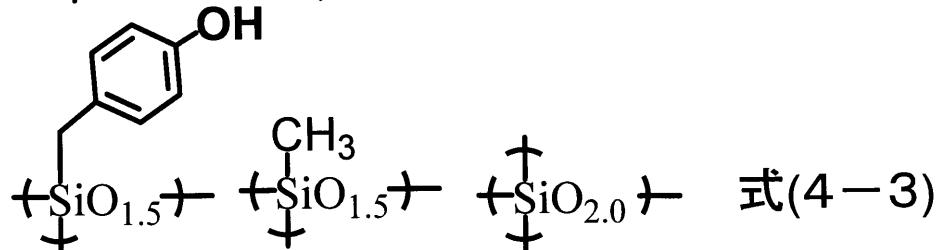
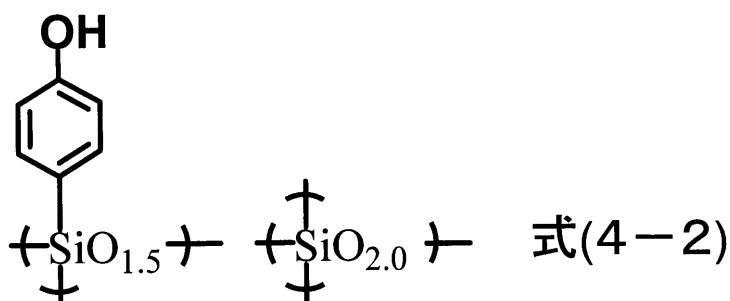
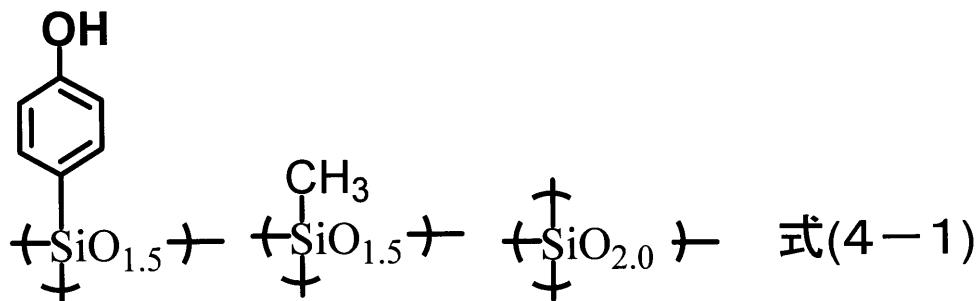
【0049】

硝酸に由来する硝酸イオンをレジスト下層膜形成組成物中に1 ppm乃至1000 ppm

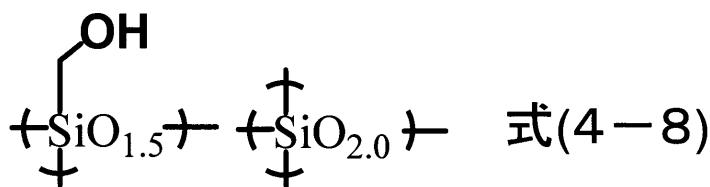
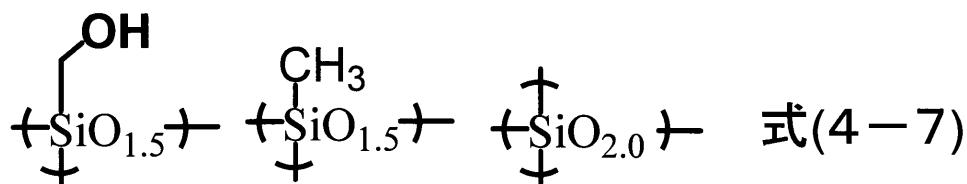
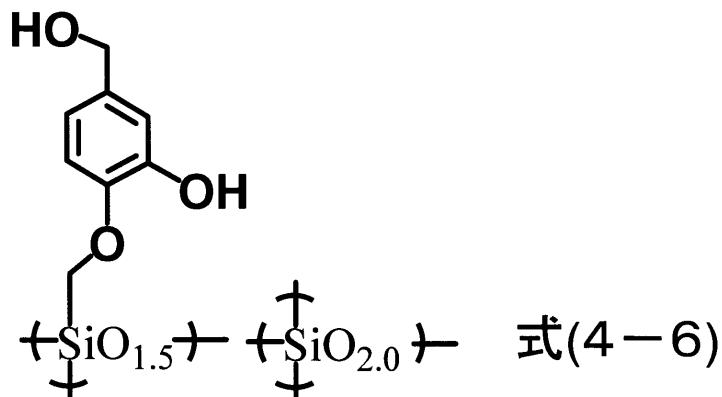
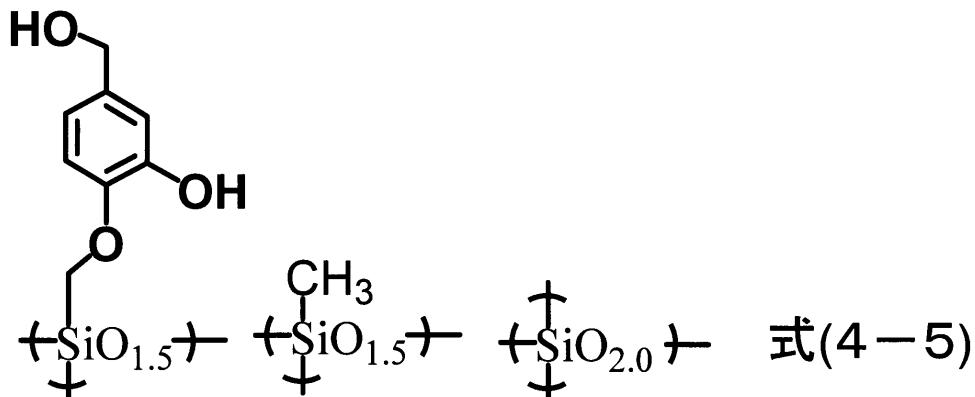
50

m の範囲で含有する。フェノールの保護基が脱離した加水分解縮合物（ポリシロキサン）は以下の構造に変化する。

【化14】



【化15】



【0050】

上記の加水分解性シランの加水分解縮合物（ポリオルガノシロキサン）（c）は、重量平均分子量（M_w）1000乃至1000000、又は1000乃至100000の縮合物として得ることができる。これらの重量平均分子量（M_w）はGPC分析によるポリスチレン換算で得られる分子量である。

【0051】

GPCの測定条件は、例えばGPC装置（商品名HLC-8220GPC、東ソー株式会社製）、GPCカラム（商品名ShodexKF803L、KF802、KF801、昭和电工製）、カラム温度は40℃、溶離液（溶出溶媒）はテトラヒドロフラン、流量（流速）は1.0ml/min、標準試料はポリスチレン（昭和电工株式会社製）を用いて行うことができる。

【0052】

アルコキシリル基、アシロキシリル基、又はハロゲン化シリル基の加水分解には、加水分解性基の1モル当たり、0.5モル乃至100モル、好ましくは1モル乃至10モルの水を用いる。

【0053】

10

20

30

40

50

また、加水分解性基の 1 モル当たり 0.001 モル乃至 10 モル、好ましくは 0.001 モル乃至 1 モルの加水分解触媒を用いることができる。

【0054】

加水分解と縮合を行う際の反応温度は、通常 20 乃至 80 である。

【0055】

加水分解は完全に加水分解を行うことも、部分加水分解することでも良い。即ち、加水分解縮合物中に加水分解物やモノマーが残存していても良い。

【0056】

加水分解し縮合させる際に触媒を用いることができる。加水分解触媒としては硝酸が用いられる。硝酸に加えて金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、又は無機塩基を併用する事ができる。

【0057】

加水分解に用いられる有機溶媒としては、例えば n - ペンタン、i - ペンタン、n - ヘキサン、i - ヘキサン、n - ヘプタン、i - ヘプタン、2,2,4 - トリメチルペンタン、n - オクタン、i - オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n - プロピルベンゼン、i - プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i - ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ - i - プロピルベンゼン、n - アミルナフタレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、n - プロパノール、i - プロパノール、n - ブタノール、i - ブタノール、sec - ブタノール、t - ブタノール、n - ペンタノール、i - ペンタノール、2 - メチルブタノール、sec - ペンタノール、t - ペンタノール、3 - メトキシブタノール、n - ヘキサノール、2 - メチルペンタノール、sec - ヘキサノール、2 - エチルブタノール、sec - ヘプタノール、ヘプタノール - 3、n - オクタノール、2 - エチルヘキサノール、sec - オクタノール、n - ノニルアルコール、2,6 - ジメチルヘプタノール - 4、n - デカノール、sec - ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec - テトラデシルアルコール、sec - ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5 - トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾール等のモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3 - ブチレングリコール、ペンタンジオール - 2,4、2 - メチルペンタンジオール - 2,4、ヘキサンジオール - 2,5、ヘプタンジオール - 2,4、2 - エチルヘキサンジオール - 1,3、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル - n - プロピルケトン、メチル - n - ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル - i - ブチルケトン、メチル - n - ペンチルケトン、エチル - n - ブチルケトン、メチル - n - ヘキシリケトン、ジ - i - ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサンノン、メチルシクロヘキサンノン、2,4 - ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチョン等のケトン系溶媒；エチルエーテル、i - プロピルエーテル、n - ブチルエーテル、n - ヘキシリルエーテル、2 - エチルヘキシリルエーテル、エチレンオキシド、1,2 - プロピレンオキシド、ジオキソラン、4 - メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ヘキシリルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ - 2 - エチルブチルエーテル、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、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ヘキシリルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ - n - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチル

10

20

30

40

50

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、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、-ブチロラクトン、-バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、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、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、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、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、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、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-ブチル、乳酸n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等のエステル系溶媒；N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチルピロリドン(NMP)等の含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-プロパンスルトン等の含硫黄系溶媒等を挙げることができる。これらの溶剤は1種又は2種以上の組み合わせで用いることができる。

【0058】

特に、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、2,4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチョン等のケトン系溶媒が溶液の保存安定性の点で好ましい。

【0059】

また、添加剤としてビスフェノールS、又はビスフェノールS誘導体を添加することができる。ビスフェノールS、又はビスフェノールS誘導体は上記の加水分解性シランの加水分解縮合物(ポリオルガノシロキサン)(c)100質量部に対して、0.01質量部乃至20質量部、または0.01質量部乃至10質量部、または0.01質量部乃至5質量部である。

【0060】

好ましいビスフェノールS、又はビスフェノールS誘導体は以下に例示される。

10

20

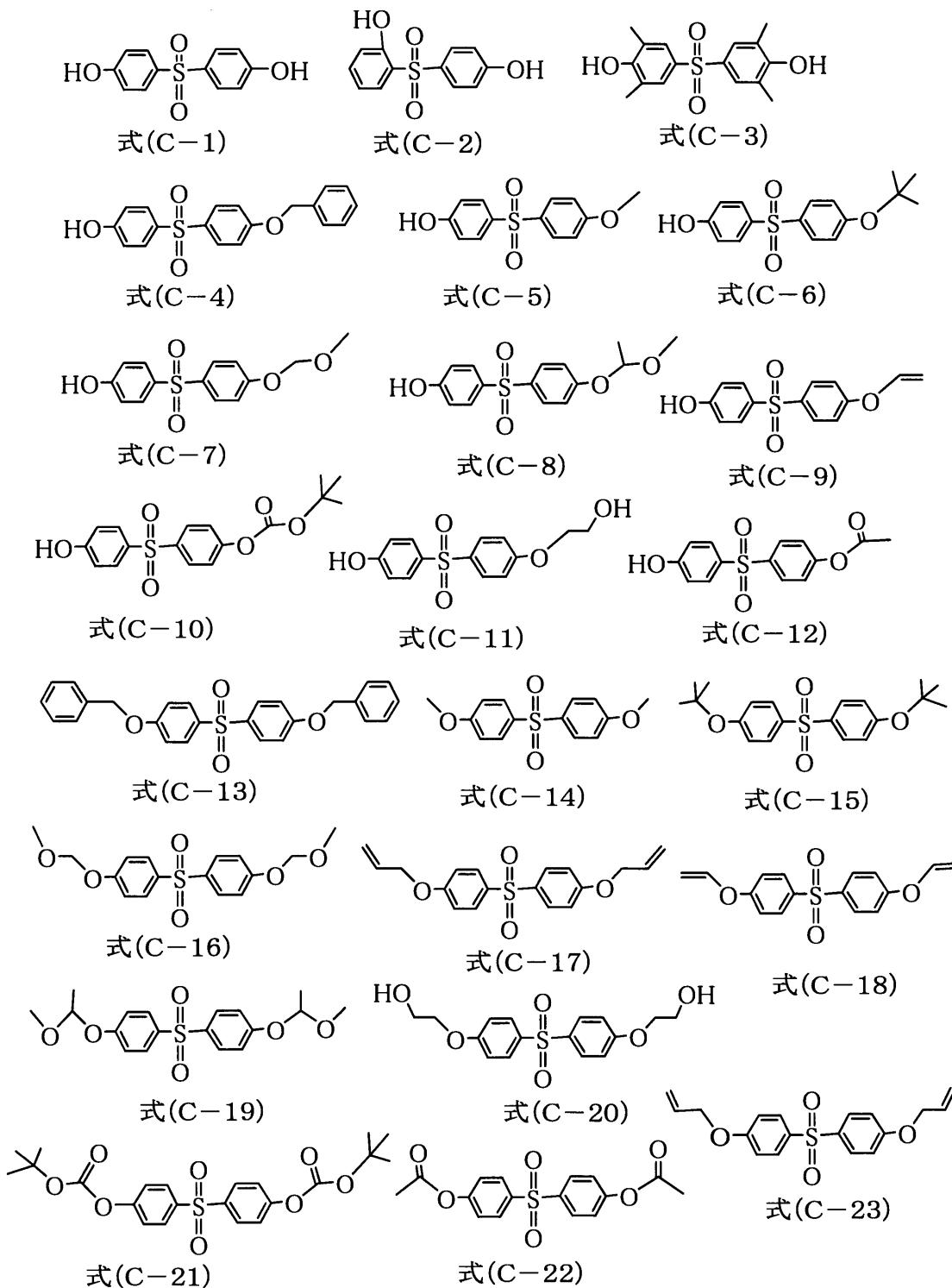
20

30

40

50

【化16】



【0061】

本発明のレジスト下層膜形成組成物は硬化触媒を含有することができる。硬化触媒は、加水分解縮合物からなるポリオルガノシロキサン(c)を含有する塗布膜を加熱し硬化させる時に硬化触媒の働きをする。

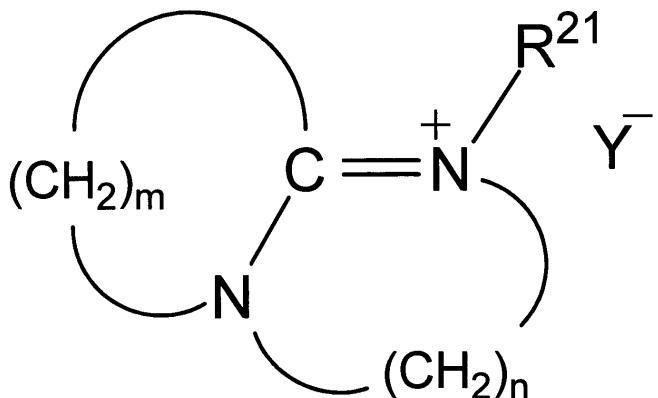
【0062】

硬化触媒としては、アンモニウム塩、ホスフィン類、ホスホニウム塩、スルホニウム塩を用いることができる。

【0063】

アンモニウム塩としては、式(D-1)：

【化17】



式 (D-1)

10

(但し、mは2乃至11、nは2乃至3の整数を、R²¹はアルキル基又はアリール基を、Y⁻は陰イオンを示す。)で示される構造を有する第4級アンモニウム塩、

式 (D-2) :

【化18】

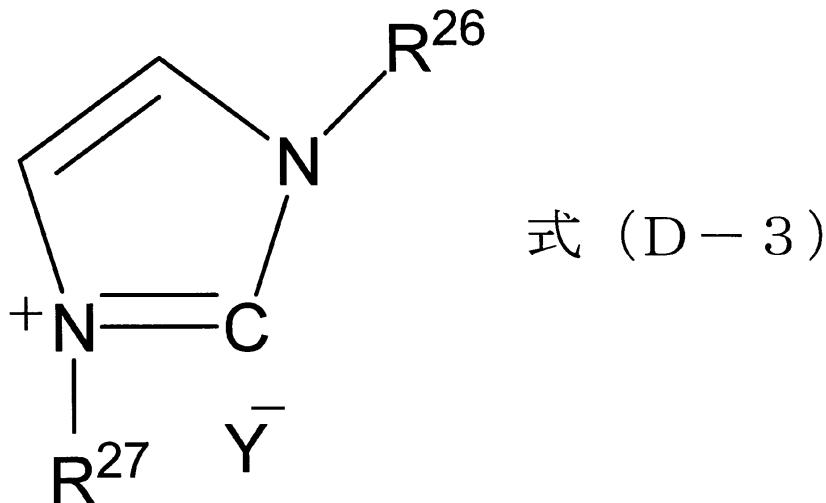


20

(但し、R²²、R²³、R²⁴及びR²⁵はアルキル基又はアリール基を、Nは窒素原子を、Y⁻は陰イオンを示し、且つR²²、R²³、R²⁴、及びR²⁵はそれぞれC-N結合により窒素原子と結合されているものである)で示される構造を有する第4級アンモニウム塩、

式 (D-3) :

【化19】



式 (D-3)

30

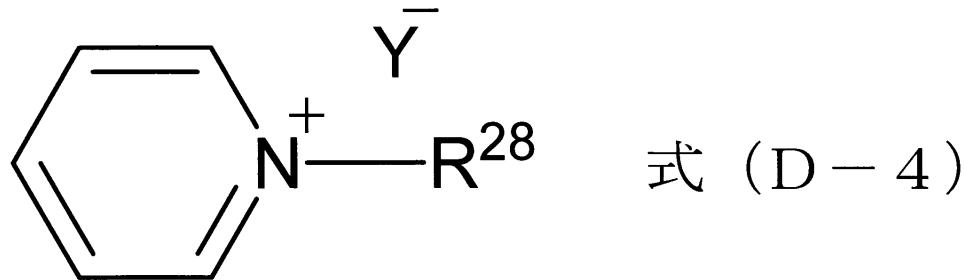
(但し、R²⁶及びR²⁷はアルキル基又はアリール基を、Y⁻は陰イオンを示す)の構造を有する第4級アンモニウム塩、

式 (D-4) :

40

50

【化 2 0】

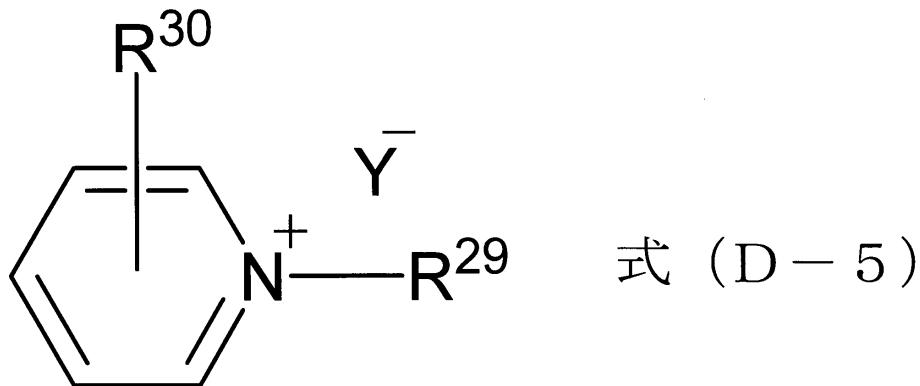


10

(但し、R²⁸はアルキル基又はアリール基を、Y⁻は陰イオンを示す)の構造を有する第4級アンモニウム塩、

式 (D-5) :

【化 2 1】

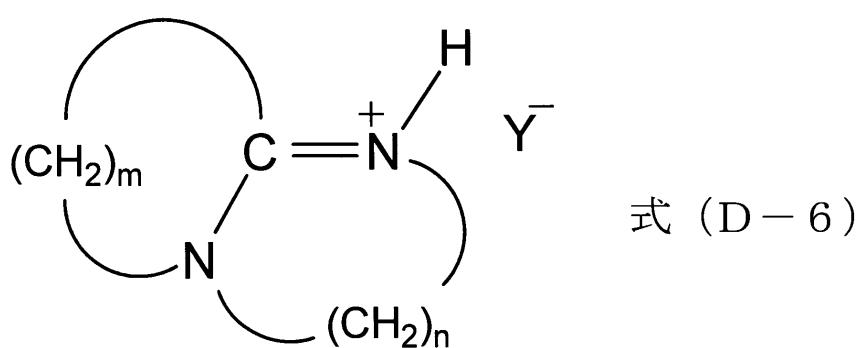


20

(但し、R²⁹及びR³⁰はアルキル基又はアリール基を、Y⁻は陰イオンを示す)の構造を有する第4級アンモニウム塩、

式 (D-6) :

【化 2 2】



30

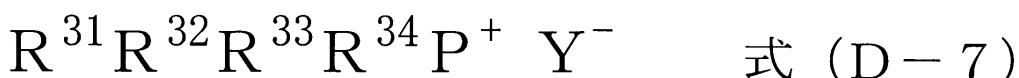
(但し、mは2乃至11、nは2乃至3の整数を、Hは水素原子を、Y⁻は陰イオンを示す)の構造を有する第3級アンモニウム塩が上げられる。

40

【0064】

また、ホスホニウム塩としては、式 (D-7) :

【化 2 3】



(但し、R³¹、R³²、R³³、及びR³⁴はアルキル基又はアリール基を、Pはリン原子を、Y⁻は陰イオンを示し、且つR³¹、R³²、R³³、及びR³⁴はそれぞれC-P結合によりリン原子と結合されているものである)で示される第4級ホスホニウム塩が上

50

げられる。

【0065】

また、スルホニウム塩としては、式(D-8)：

【化24】



(但し、 R^{35} 、 R^{36} 、及び R^{37} はアルキル基又はアリール基を、Sは硫黄原子を、Y⁻は陰イオンを示し、且つ R^{35} 、 R^{36} 、及び R^{37} はそれぞれC-S結合により硫黄原子と結合されているものである)で示される第3級スルホニウム塩が上げられる。

10

【0066】

上記の式(D-1)で示される化合物は、アミンから誘導される第4級アンモニウム塩であり、mは2乃至11、nは2乃至3の整数を示す。この第4級アンモニウム塩の R^{21} は炭素原子数1乃至18、好ましくは2乃至10のアルキル基又はアリール基を示し、例えば、エチル基、プロピル基、ブチル基等の直鎖アルキル基や、ベンジル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ジシクロペニタジエニル基等が挙げられる。また陰イオン(Y⁻)は、塩化物イオン(C1⁻)、臭化物イオン(Br⁻)、ヨウ化物イオン(I⁻)等のハロゲン化物イオンや、カルボキシラート(-COO⁻)、スルホナト(-SO₃⁻)、アルコラート(-O⁻)等の酸基を挙げることが出来る。

【0067】

上記の式(D-2)で示される化合物は、 $R^{22}R^{23}R^{24}R^{25}N^+ Y^-$ で示される第4級アンモニウム塩である。この第4級アンモニウム塩の R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} は炭素原子数1乃至18のアルキル基又はアリール基、またはSi-C結合によりケイ素原子と結合しているシラン化合物である。陰イオン(Y⁻)は、塩化物イオン(C1⁻)、臭化物イオン(Br⁻)、ヨウ化物イオン(I⁻)等のハロゲン化物イオンや、カルボキシラート(-COO⁻)、スルホナト(-SO₃⁻)、アルコラート(-O⁻)等の酸基を挙げることが出来る。この第4級アンモニウム塩は、市販品で入手する事が可能であり、例えばテトラメチルアンモニウムアセテート、テトラブチルアンモニウムアセテート、塩化トリエチルベンジルアンモニウム、臭化トリエチルベンジルアンモニウム、塩化トリオクチルメチルアンモニウム、塩化トリブチルベンジルアンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウム等が例示される。

20

【0068】

上記の式(D-3)で示される化合物は、1-置換イミダゾールから誘導される第4級アンモニウム塩であり、 R^{26} 及び R^{27} は炭素原子数1乃至18であり、 R^{26} 及び R^{27} の炭素数の総和が7以上で有ることが好ましい。例えば R^{26} はメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、ベンジル基を、 R^{27} はベンジル基、オクチル基、オクタデシル基を例示する事が出来る。陰イオン(Y⁻)は、塩化物イオン(C1⁻)、臭化物イオン(Br⁻)、ヨウ化物イオン(I⁻)等のハロゲン化物イオンや、カルボキシラート(-COO⁻)、スルホナト(-SO₃⁻)、アルコラート(-O⁻)等の酸基を挙げることが出来る。この化合物は、市販品で入手する事も出来るが、例えば1-メチルイミダゾール、1-ベンジルイミダゾール等のイミダゾール系化合物と、臭化ベンジル、臭化メチル等のハロゲン化アルキルやハロゲン化アリールを反応させて製造する事ができる。

30

【0069】

上記の式(D-4)で示される化合物は、ピリジンから誘導される第4級アンモニウム塩であり、 R^{28} は炭素原子数1乃至18、好ましくは炭素原子数4乃至18のアルキル基又はアリール基であり、例えばブチル基、オクチル基、ベンジル基、ラウリル基を例示する事が出来る。陰イオン(Y⁻)は、塩化物イオン(C1⁻)、臭化物イオン(Br⁻)、ヨウ化物イオン(I⁻)等のハロゲン化物イオンや、カルボキシラート(-COO⁻)、スルホナト(-SO₃⁻)、アルコラート(-O⁻)等の酸基を挙げることが出来る。この化合物は、市販品として入手する事も出来るが、例えばピリジンと、塩化ラウリル、塩

40

50

化ベンジル、臭化ベンジル、臭化メチル、臭化オクチル等のハロゲン化アルキル、又はハロゲン化アリールを反応させて製造する事が出来る。この化合物は例えば、塩化N-ラウリルピリジニウム、臭化N-ベンジルピリジニウム等を例示する事が出来る。

【0070】

上記の式(D-5)で示される化合物は、ピコリン等に代表される置換ピリジンから誘導される第4級アンモニウム塩であり、R²⁹は炭素原子数1乃至18、好ましくは4乃至18のアルキル基又はアリール基であり、例えばメチル基、オクチル基、ラウリル基、ベンジル基等を例示する事が出来る。R³⁰は炭素原子数1乃至18のアルキル基又はアリール基であり、例えばピコリンから誘導される第4級アンモニウムである場合はR³⁰はメチル基である。陰イオン(Y⁻)は、塩化物イオン(C1⁻)、臭化物イオン(Br⁻)、ヨウ化物イオン(I⁻)等のハロゲン化物イオンや、カルボキシラート(-COO⁻)、スルホナト(-SO₃⁻)、アルコラート(-O⁻)等の酸基を挙げることが出来る。この化合物は市販品として入手する事も出来るが、例えばピコリン等の置換ピリジンと、臭化メチル、臭化オクチル、塩化ラウリル、塩化ベンジル、臭化ベンジル等のハロゲン化アルキル、又はハロゲン化アリールを反応させて製造する事が出来る。この化合物は例えば、N-ベンジルピコリニウムクロライド、N-ベンジルピコリニウムプロマイド、N-ラウリルピコリニウムクロライド等を例示することが出来る。

【0071】

上記の式(D-6)で示される化合物は、アミンから誘導される第3級アンモニウム塩であり、mは2乃至11、nは2乃至3の整数を示す。また陰イオン(Y⁻)は、塩化物イオン(C1⁻)、臭化物イオン(Br⁻)、ヨウ化物イオン(I⁻)等のハロゲンイオンや、カルボキシラート(-COO⁻)、スルホナト(-SO₃⁻)、アルコラート(-O⁻)等の酸基を挙げることが出来る。アミンとカルボン酸やフェノール等の弱酸との反応によって製造する事が出来る。カルボン酸としてはギ酸や酢酸が挙げられ、ギ酸を使用した場合は、陰イオン(Y⁻)は(HCOO⁻)であり、酢酸を使用した場合は、陰イオン(Y⁻)は(CH₃COO⁻)である。またフェノールを使用した場合は、陰イオン(Y⁻)は(C₆H₅O⁻)である。

【0072】

上記の式(D-7)で示される化合物は、R³¹R³²R³³R³⁴P⁺Y⁻の構造を有する第4級ホスホニウム塩である。R³¹、R³²、R³³、及びR³⁴は炭素原子数1乃至18のアルキル基、又はアリール基、またはSi-C結合によりケイ素原子と結合しているシラン化合物であるが、好ましくはR³¹乃至R³⁴の4つの置換基の内で3つがフェニル基又は置換されたフェニル基であり、例えばフェニル基やトリル基を例示する事が出来、また残りの1つは炭素原子数1乃至18のアルキル基、アリール基、又はSi-C結合によりケイ素原子と結合しているシラン化合物である。また陰イオン(Y⁻)は、塩化物イオン(C1⁻)、臭化物イオン(Br⁻)、ヨウ化物イオン(I⁻)等のハロゲン化物イオンや、カルボキシラート(-COO⁻)、スルホナト(-SO₃⁻)、アルコラート(-O⁻)等の酸基を挙げることが出来る。この化合物は市販品として入手する事が可能であり、例えばハロゲン化テトラn-ブチルホスホニウム、ハロゲン化テトラn-プロピルホスホニウム等のハロゲン化テトラアルキルホスホニウム、ハロゲン化トリエチルベンジルホスホニウム等のハロゲン化トリアルキルベンジルホスホニウム、ハロゲン化トリフェニルメチルホスホニウム、ハロゲン化トリフェニルエチルホスホニウム等のハロゲン化トリフェニルモノアルキルホスホニウム、ハロゲン化トリトリルモノアルキルホスホニウム、或いはハロゲン化トリトリルモノアルキルホスホニウム(ハロゲン原子は塩素原子又は臭素原子)が挙げられる。特に、ハロゲン化トリフェニルメチルホスホニウム、ハロゲン化トリフェニルエチルホスホニウム等のハロゲン化トリフェニルモノアルキルホスホニウム、ハロゲン化トリフェニルベンジルホスホニウム等のハロゲン化トリフェニルモノアリールホスホニウム、ハロゲン化トリトリルモノフェニルホスホニウム等のハロゲン化トリトリルモノアリールホスホニウムや、ハロゲン化トリトリルモノメチルホスホニウム等

10

20

30

40

50

のハロゲン化トリトリルモノアルキルホスホニウム（ハロゲン原子は塩素原子又は臭素原子）が好ましい。

【0073】

また、ホスフィン類としては、メチルホスフィン、エチルホスフィン、プロピルホスフィン、イソプロピルホスフィン、イソブチルホスフィン、フェニルホスフィン等の第一ホスフィン、ジメチルホスフィン、ジエチルホスフィン、ジイソプロピルホスフィン、ジイソアミルホスフィン、ジフェニルホスフィン等の第二ホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン等の第三ホスフィンが挙げられる。

【0074】

上記の式（D-8）で示される化合物は、 $R^{35}R^{36}R^{37}S^+Y^-$ の構造を有する第3級スルホニウム塩である。 R^{35} 、 R^{36} 、及び R^{37} は炭素原子数1乃至18のアルキル基又はアリール基、またはS i - C結合によりケイ素原子と結合しているシラン化合物であるが、好ましくは R^{35} 乃至 R^{37} の3つの置換基の中で2つがフェニル基又は置換されたフェニル基であり、例えばフェニル基やトリル基を例示する事が出来、また残りの1つは炭素原子数1乃至18のアルキル基、又はアリール基である。また陰イオン（ Y^- ）は、塩化物イオン（ Cl^- ）、臭化物イオン（ Br^- ）、ヨウ化物イオン（ I^- ）等のハロゲン化物イオンや、カルボキシラート（-COO⁻）、スルホナト（-SO₃⁻）、アルコラート（-O⁻）、マレイン酸アニオン、硝酸アニオン等の酸基を挙げることが出来る。この化合物は市販品として入手する事が可能であり、例えばハロゲン化トリn-ブチルスルホニウム、ハロゲン化トリn-プロピルスルホニウム等のハロゲン化トリアルキルスルホニウム、ハロゲン化ジエチルベンジルスルホニウム等のハロゲン化トリアルキルベンジルスルホニウム、ハロゲン化ジフェニルメチルスルホニウム、ハロゲン化ジフェニルエチルスルホニウム等のハロゲン化ジフェニルモノアルキルスルホニウム、ハロゲン化トリフェニルスルホニウム（ハロゲン原子は塩素原子又は臭素原子）、トリn-ブチルスルホニウムカルボキシラート、トリn-プロピルスルホニウムカルボキシラート等のトリアルキルスルホニウムカルボキシラート、ジエチルベンジルスルホニウムカルボキシラート等のトリアルキルベンジルスルホニウムカルボキシラート、ジフェニルメチルスルホニウムカルボキシラート、ジフェニルエチルスルホニウムカルボキシラート等のジフェニルモノアルキルスルホニウムカルボキシラート、トリフェニルスルホニウムカルボキシラート。また、ハロゲン化トリフェニルスルホニウム、トリフェニルスルホニウムカルボキシラートが好ましく用いることができる。

【0075】

また、本発明では硬化触媒として窒素含有シラン化合物を添加することができる。窒素含有シラン化合物としてはN-（3-トリエトキシシリプロピル）-4,5-ジヒドロイミダゾール等のイミダゾール環含有シラン化合物が挙げられる。

【0076】

硬化触媒は上記の加水分解性シランの加水分解縮合物（ポリオルガノシロキサン）（c）100質量部に対して、0.01質量部乃至10質量部、または0.01質量部乃至5質量部、または0.01質量部乃至3質量部である。

【0077】

加水分解性シランを溶剤中で触媒を用いて加水分解し縮合し、得られた加水分解縮合物（ポリマー）は減圧蒸留等により副生成物のアルコールや水を同時に除去することができる。そして本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物では、その加水分解縮合物を含むレジスト下層膜形成組成物は安定化のために有機酸、水、アルコール、又はそれらの組み合わせを添加することができる。

【0078】

上記有機酸としては、例えばシュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、コハク酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、フタル酸、クエン酸、グルタル酸、クエン酸、乳酸、サリチル酸等が挙げられる。中でも、シュウ酸、マレイン酸等が好ましい。加える有機酸は上記の

10

20

30

40

50

加水分解性シランの加水分解縮合物（ポリオルガノシロキサン）（c）100質量部に対して0.1質量部乃至5.0質量部である。また加える水は純水、超純水、イオン交換水等を用いることができ、その添加量はレジスト下層膜形成組成物100質量部に対して1質量部乃至20質量部とすることができます。

【0079】

また、加えるアルコールとしては塗布後の加熱により飛散しやすいものが好ましく、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等が挙げられる。加えるアルコールはレジスト下層膜形成組成物100質量部に対して1質量部乃至20質量部とすることができます。

【0080】

本発明のリソグラフィー用下層膜形成組成物は、上記の成分の他、必要に応じて有機ポリマー化合物、光酸発生剤及び界面活性剤等を含むことができる。

【0081】

有機ポリマー化合物を使用することにより、本発明のリソグラフィー用下層膜形成組成物から形成されるレジスト下層膜のドライエッキング速度（単位時間当たりの膜厚の減少量）、減衰係数及び屈折率等を調整することができます。

【0082】

有機ポリマー化合物としては特に制限はなく、種々の有機ポリマーを使用することができます。縮重合ポリマー及び付加重合ポリマー等を使用することができます。ポリエステル、ポリスチレン、ポリイミド、アクリルポリマー、メタクリルポリマー、ポリビニルエーテル、フェノールノボラック、ナフトールノボラック、ポリエーテル、ポリアミド、ポリカーボネート等の付加重合ポリマー及び縮重合ポリマーを使用することができます。吸光部位として機能するベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、トリアジン環、キノリン環、及びキノキサリン環等の芳香環構造を有する有機ポリマーが好ましく使用される。

【0083】

有機ポリマー化合物としては、重量平均分子量（ M_w ）が、例えば1000乃至1000000であり、または3000乃至3000000であり、または5000乃至2000000であり、または10000乃至1000000であるポリマー化合物を使用することができます。

【0084】

有機ポリマー化合物が使用される場合、その割合としては、上記の加水分解性シランの加水分解縮合物（ポリオルガノシロキサン）（c）100質量部に対して、1質量部乃至200質量部、または5質量部乃至100質量部、または10質量部乃至50質量部、または20質量部乃至30質量部である。

【0085】

本発明のレジスト下層膜形成組成物では酸発生剤を含有することができる。

酸発生剤としては、熱酸発生剤や光酸発生剤が挙げられる。

光酸発生剤は、レジストの露光時に酸を生ずる。そのため、下層膜の酸性度の調整ができる。これは、下層膜の酸性度を上層のレジストとの酸性度に合わせるための一方法である。また、下層膜の酸性度の調整によって、上層に形成されるレジストのパターン形状の調整ができる。

【0086】

本発明のレジスト下層膜形成組成物に含まれる光酸発生剤としては、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、及びジスルホニルジアゾメタン化合物等が挙げられる。

【0087】

オニウム塩化合物としてはジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフエート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロノルマルオクタノスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムカンファースルホネート及びビス（4-tert-ブチ

10

20

30

40

50

ルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等のヨードニウム塩化合物、及びトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロノルマルブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート及びトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等のスルホニウム塩化合物等が挙げられる。

【0088】

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

10

【0089】

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

【0090】

光酸発生剤は一種のみを使用することができるが、二種以上を組み合わせて使用することもできる。

光酸発生剤が使用される場合、その割合としては、上記の加水分解性シランの加水分解縮合物(ポリオルガノシロキサン)(c)100質量部に対して、0.01質量部乃至5質量部、または0.1質量部乃至3質量部、または0.5質量部乃至1質量部である。

20

【0091】

上記の段落[0022]で記載した様に本発明のレジスト下層膜形成組成物は任意成分として酸、水、アルコール、硬化触媒、酸発生剤、他の有機ポリマー、吸光性化合物、金属酸化物、及び界面活性剤等を含むことができる。

加える金属酸化物は上記の加水分解性シランの加水分解縮合物(ポリオルガノシロキサン)(c)100質量部に対して0.001質量部乃至100質量部とすることができる。

【0092】

加える金属酸化物又は部分金属酸化物としては、TiO_x(酸化チタン、x=1乃至2)を含む加水分解縮合物、WO_x(酸化タンゲステン、x=1乃至3)を含む加水分解縮合物、HfO_x(酸化ハフニウム、x=1乃至2)を含む加水分解縮合物、ZrO_x(酸化ジルコニウム、x=1乃至2)を含む加水分解縮合物、AlO_x(酸化アルミニウム、x=1乃至1.5)を含む加水分解縮合物、メタタンゲステン酸、メタタンゲステン酸アンモニウム塩、ケイタンゲステン酸、ケイタンゲステン酸アンモニウム塩、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム塩、リンモリブデン酸、リンモリブデン酸アンモニウム塩等が挙げられる。加える金属酸化物はレジストパターンに塗布される組成物100質量部に対して0.001質量部乃至100質量部とすることができる。金属酸化物又は部分金属酸化物は金属アルコキシドの加水分解縮合物として得ることが可能であり、部分金属酸化物はアルコキシド基を含んでいても良い。

30

【0093】

界面活性剤は、本願発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を基板に塗布した際に、ピンホール及びストレーション等の発生を抑制するのに有効である。

【0094】

本発明のレジスト下層膜形成組成物に含まれる界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルエノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルエノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンプロツクコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソ

40

50

ルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、商品名エフトップ E F 301、E F 303、E F 352（（株）トーケムプロダクツ製）、商品名メガファック F 171、F 173、R-08、R-30、R-30N、R-40LM（D I C（株）製）、フロラード F C 430、F C 431（住友スリーエム（株）製）、商品名アサヒガード A G 710、サーフロン S-382、S C 101、S C 102、S C 103、S C 104、S C 105、S C 106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、及びオルガノシロキサンポリマ - K P 341（信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また二種以上の組み合わせで使用することもできる。界面活性剤が使用される場合、その割合としては、上記の加水分解性シランの加水分解縮合物（ポリオルガノシロキサン）（c）100質量部に対して0.0001質量部乃至5質量部、または0.001質量部乃至1質量部、または0.01質量部乃至1質量部である。

【0095】

また、本発明のレジスト下層膜形成組成物には、レオロジー調整剤及び接着補助剤等を添加することができる。レオロジー調整剤は、下層膜形成組成物の流動性を向上させるのに有効である。接着補助剤は、半導体基板またはレジストと下層膜の密着性を向上させるのに有効である。

【0096】

本発明のレジスト下層膜形成組成物に使用される溶剤としては、前記の固形分を溶解できる溶剤であれば、特に制限なく使用することができる。そのような溶剤としては、例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、メチルイソブチルカルビノール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸イソプロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸アミル、ギ酸イソアミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、

10

20

30

40

50

ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、4-メチル-2-ペンタノール、及び-ブチロラクトン等を挙げることができる。これらの溶剤は単独で、または二種以上の組み合わせで使用することができる。10

【0097】

以下、本発明のレジスト下層膜形成組成物の使用について説明する。

ここで半導体装置の製造に使用される基板（例えば、シリコンウエハー基板、シリコン/二酸化シリコン被覆基板、シリコンナイトライド基板、ガラス基板、ITO基板、ポリイミド基板、及び低誘電率材料（low-k材料）被覆基板等）の上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により本発明のレジスト下層膜形成組成物が塗布され、その後、焼成することによりレジスト下層膜が形成される。焼成する条件としては、焼成温度80乃至250、焼成時間0.3分間乃至60分間の中から適宜、選択される。好ましくは、焼成温度150乃至250、焼成時間0.5分間乃至2分間である。ここで、形成される下層膜の膜厚としては、例えば、10nm乃至1000nmであり、または20nm乃至500nmであり、または50nm乃至300nmであり、または100nm乃至200nmである。20

【0098】

次いでそのレジスト下層膜の上に、例えばフォトレジストの層が形成される。フォトレジストの層の形成は、周知の方法、すなわち、フォトレジスト組成物溶液の下層膜上への塗布及び焼成によって行なうことができる。フォトレジストの膜厚としては例えば50nm乃至10000nmであり、または100nm乃至2000nmであり、または200nm乃至1000nmである。30

【0099】

本発明では基板上有機下層膜を成膜した後、この上に本発明のレジスト下層膜を成膜し、更にその上にフォトレジストを被覆することができる。これによりフォトレジストのパターン幅が狭くなり、パターン倒れを防ぐ為にフォトレジストを薄く被覆した場合でも、適切なエッチングガスを選択することにより基板の加工が可能になる。例えば、フォトレジストに対して十分に早いエッチング速度となるフッ素系ガスをエッチングガスとして本願発明のレジスト下層膜に加工が可能であり、また本願発明のレジスト下層膜に対して十分に早いエッチング速度となる酸素系ガスをエッチングガスとして有機下層膜の加工が可能であり、更に有機下層膜に対して十分に早いエッチング速度となるフッ素系ガスをエッチングガスとして基板の加工を行うことができる。40

【0100】

本発明のレジスト下層膜の上に形成されるフォトレジストとしては露光に使用される光に感光するものであれば特に限定はない。ネガ型フォトレジスト及びポジ型フォトレジストのいずれも使用できる。ノボラック樹脂と1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型フォトレジスト、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと光酸発生剤からなる化学增幅型フォトレジスト、酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とアルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤とからなる化学增幅型フォトレジスト、及び酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してフォトレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物と光酸発生剤からなる化学增幅型フォトレジスト50

などがある。例えば、シプレー社製商品名 A P E X - E 、住友化学工業（株）製商品名 P A R 7 1 0 、及び信越化学工業（株）製商品名 S E P R 4 3 0 等が挙げられる。また、例えば、P r o c . S P I E , V o l . 3 9 9 9 , 3 3 0 - 3 3 4 (2 0 0 0) 、P r o c . S P I E , V o l . 3 9 9 9 , 3 5 7 - 3 6 4 (2 0 0 0) 、やP r o c . S P I E , V o l . 3 9 9 9 , 3 6 5 - 3 7 4 (2 0 0 0) に記載されているような、含フッ素原子ポリマー系フォトレジストを挙げることができる。

【 0 1 0 1 】

次に、所定のマスクを通して露光が行なわれる。露光には、K r F エキシマレーザー（波長 2 4 8 n m ）、A r F エキシマレーザー（波長 1 9 3 n m ）及びF 2 エキシマレーザー（波長 1 5 7 n m ）等を使用することができる。露光後、必要に応じて露光後加熱（post exposure bake (P E B) ）を行なうこともできる。露光後加熱は、加熱温度 7 0 乃至 1 5 0 、加熱時間 0 . 3 分間乃至 1 0 分間から適宜、選択された条件で行われる。

【 0 1 0 2 】

また、本発明ではレジストとしてフォトレジストに変えて電子線リソグラフィー用レジスト、又はE U V リソグラフィー用レジストを用いることができる。電子線レジストとしてはネガ型、ポジ型いずれも使用できる。酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を変化させる基を有するバインダーからなる化学增幅型レジスト、アルカリ可溶性バインダーと酸発生剤と酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を変化させる低分子化合物からなる化学增幅型レジスト、酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を変化させる基を有するバインダーと酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を変化させる低分子化合物からなる化学增幅型レジスト、電子線によって分解してアルカリ溶解速度を変化させる基を有するバインダーからなる非化学增幅型レジスト、電子線によって切断されアルカリ溶解速度を変化させる部位を有するバインダーからなる非化学增幅型レジストなどがある。これらの電子線レジストを用いた場合も照射源を電子線としてフォトレジストを用いた場合と同様にレジストパターンを形成することができる。

【 0 1 0 3 】

また、E U V レジストとしてはメタクリレート樹脂系レジストを用いることができる。

【 0 1 0 4 】

次いで、現像液（例えばアルカリ現像液）によって現像が行なわれる。これにより、例えばポジ型フォトレジストが使用された場合は、露光された部分のフォトレジストが除去され、フォトレジストのパターンが形成される。

【 0 1 0 5 】

現像液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリンなどの水酸化四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミンなどのアミン水溶液等のアルカリ性水溶液を例として挙げることができる。さらに、これらの現像液に界面活性剤などを加えることもできる。現像の条件としては、温度 5 乃至 5 0 、時間 1 0 秒乃至 6 0 0 秒から適宜選択される。

【 0 1 0 6 】

また、本発明では現像液として有機溶剤を用いることができる。露光後に現像液（溶剤）によって現像が行なわれる。これにより、例えばポジ型フォトレジストが使用された場合は、露光されない部分のフォトレジストが除去され、フォトレジストのパターンが形成される。

【 0 1 0 7 】

現像液としては、例えば、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、酢酸イソアミル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、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、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチ

10

20

30

40

50

レングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニ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、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-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、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシベンチルアセテート、3-メトキシベンチルアセテート、4-メトキシベンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシベンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシベンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシベンチルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、蟻酸メチル、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、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、ピルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート等を例として挙げることができる。さらに、これらの現像液に界面活性剤などを加えることもできる。現像の条件としては、温度5乃至50、時間10秒乃至600秒から適宜選択される。

【0108】

そして、このようにして形成されたフォトレジスト（上層）のパターンを保護膜として本発明のレジスト下層膜（中間層）の除去が行われ、次いでパターン化されたフォトレジスト及び本発明のレジスト下層膜（中間層）からなる膜を保護膜として、有機下層膜（下層）の除去が行われる。最後に、パターン化された本発明のレジスト下層膜（中間層）及び有機下層膜（下層）を保護膜として、半導体基板の加工が行なわれる。

【0109】

まず、フォトレジストが除去された部分の本発明のレジスト下層膜（中間層）をドライエッティングによって取り除き、半導体基板を露出させる。本発明のレジスト下層膜のドライエッティングにはテトラフルオロメタン（ C_F_4 ）、パーフルオロシクロブタン（ C_4F_8 ）、パーフルオロプロパン（ C_3F_8 ）、トリフルオロメタン、一酸化炭素、アルゴン、酸素、窒素、六フッ化硫黄、ジフルオロメタン、三フッ化窒素及び三フッ化塩素、塩素、トリクロロボラン及びジクロロボラン等のガスを使用することができる。レジスト下層膜のドライエッティングにはハロゲン系ガスを使用することが好ましい。ハロゲン系ガスによるドライエッティングでは、基本的に有機物質からなるフォトレジストは除去されにくい。それに対し、シリコン原子を多く含む本発明のレジスト下層膜はハロゲン系ガスによって速やかに除去される。そのため、レジスト下層膜のドライエッティングに伴うフォトレジストの膜厚の減少を抑えることができる。そして、その結果、フォトレジストを薄膜で使用することが可能となる。レジスト下層膜のドライエッティングはフッ素系ガスによることが好ましく、フッ素系ガスとしては、例えば、テトラフルオロメタン（ C_F_4 ）、パーフルオロシクロブタン（ C_4F_8 ）、パーフルオロプロパン（ C_3F_8 ）、トリフルオロメタン、及びジフルオロメタン（ $C_2H_2F_2$ ）等が挙げられる。

【0110】

その後、パターン化されたフォトレジスト及び本発明のレジスト下層膜からなる膜を保護膜として有機下層膜の除去が行われる。有機下層膜（下層）は酸素系ガスによるドライエッティングによって行なわれることが好ましい。シリコン原子を多く含む本発明のレジスト下層膜は、酸素系ガスによるドライエッティングでは除去されにくいからである。

【0111】

最後に、半導体基板の加工が行なわれる。半導体基板の加工はフッ素系ガスによるド

10

20

30

40

50

イエッティングによって行なわれることが好ましい。

【0112】

フッ素系ガスとしては、例えば、テトラフルオロメタン(CF_4)、パーフルオロシクロブタン(C_4F_8)、パーフルオロプロパン(C_3F_8)、トリフルオロメタン、及びジフルオロメタン(CH_2F_2)等が挙げられる。

【0113】

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

10

【0114】

また、本発明のレジスト下層膜形成組成物が塗布される基板は、その表面にCVD法などで形成された有機系または無機系の反射防止膜を有するものであってもよく、その上に本発明のレジスト下層膜形成組成物から形成されるレジスト下層膜を形成することもできる。

【0115】

本発明のレジスト下層膜形成組成物から形成されるレジスト下層膜は、また、リソグラフィープロセスにおいて使用される光の波長によっては、その光に対する吸収を有することがある。そして、そのような場合には、基板からの反射光を防止する効果を有する反射防止膜として機能することができる。さらに、本発明のレジスト下層膜形成組成物から形成されるレジスト下層膜は、基板とフォトレジストとの相互作用を防止するための層、フォトレジストに用いられる材料又はフォトレジストへの露光時に生成する物質の基板への悪作用を防ぐ機能とを有する層、加熱焼成時に基板から生成する物質の上層フォトレジストへの拡散を防ぐ機能を有する層、及び半導体基板誘電体層によるフォトレジスト層のポイズニング効果を減少させるためのバリア層等として使用することも可能である。

20

【0116】

また、本発明のレジスト下層膜形成組成物から形成されるレジスト下層膜は、デュアルダマシンプロセスで用いられるビアホールが形成された基板に適用され、ホールを隙間なく充填することができる埋め込み材として使用できる。また、凹凸のある半導体基板の表面を平坦化するための平坦化材として使用することもできる。

30

【0117】

また、EUVレジストの下層膜としてはハードマスクとしての機能以外に以下の目的にも使用できる。すなわちEUVレジストとインターミキシングすることなく、EUV露光(波長13.5nm)に際して好ましくない露光光、例えば上述のUVやDUV(ArF光、KrF光)の基板又は界面からの反射を防止することができるEUVレジストの下層反射防止膜として、上記レジスト下層膜形成組成物を用いることができる。EUVレジストの下層で効率的に反射を防止することができる。EUVレジスト下層膜として用いた場合は、プロセスはフォトレジスト用下層膜と同様に行なうことができる。

40

【実施例】

【0118】

次に実施例を挙げ本発明の内容を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例1乃至実施例6を参考例1乃至参考例6とする。

【0119】

(合成例1)

テトラエトキシシラン25.2g(全加水分解性シラン中で70モル%)、メチルトリエトキシシラン7.71g(全加水分解性シラン中で25モル%)、エトキシエトキシフェニルトリメトキシシラン2.48g(全加水分解性シラン中で5モル%)、アセトン53.1gを300mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら0.01M硝酸水溶液11.5gを滴下した。添加後、85℃に調整されたオイル

50

バスにフラスコを移し、240分間、還流させた。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート70gを加え、アセトン、メタノール、エタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）水溶液を得た。さらにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100%の溶媒比率として140における固体残物換算で20重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（3-1）に相当し、その後に式（3-1）と式（4-1）に相当するポリマーの混合物になった。GPCによる重量平均分子量（M_w）はポリスチレン換算で3000であった。

【0120】

（合成例2）

テトラエトキシシラン22.6g（全加水分解性シラン中で70モル%）、エトキシエトキシフェニルトリメトキシシラン13.3g（全加水分解性シラン中で30モル%）、アセトン53.8gを300mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら0.01M硝酸水溶液10.3gを滴下した。添加後、85に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、還流させた。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート70gを加え、アセトン、メタノール、エタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）水溶液を得た。さらにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100%の溶媒比率として140における固体残物換算で20重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（3-2）に相当し、その後に式（3-2）と式（4-2）に相当するポリマーの混合物になった。GPCによる重量平均分子量（M_w）はポリスチレン換算で2700であった。

10

【0121】

（合成例3）

テトラエトキシシラン25.5g（全加水分解性シラン中で70モル%）、メチルトリエトキシシラン7.80g（全加水分解性シラン中で25モル%）、メトキシフェニルトリメトキシシラン2.00g（全加水分解性シラン中で5モル%）、アセトン53.0gを300mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら0.1M硝酸水溶液11.7gを滴下した。添加後、85に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、還流させた。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート70gを加え、アセトン、メタノール、エタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）水溶液を得た。さらにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100%の溶媒比率として140における固体残物換算で20重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（3-3）に相当し、その後に式（3-3）と式（4-1）に相当するポリマーの混合物になった。GPCによる重量平均分子量（M_w）はポリスチレン換算で2800であった。

20

30

【0122】

（合成例4）

テトラエトキシシラン24.2g（全加水分解性シラン中で70モル%）、メトキシフェニルトリメトキシシラン11.37g（全加水分解性シラン中で30モル%）、アセトン53.4gを300mlのフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら0.01M硝酸水溶液11.1gを滴下した。添加後、85に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240分間、還流させた。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート70gを加え、アセトン、メタノール、エタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）水溶液を得た。さらにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100%の溶媒比率として140における固体残物換算で20重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式（3-4）に相当し、その後に式（3-4）と式（4-2）に相当するポリマーの混合物になった。GPCによる重量平均分子量（M_w）はポリスチレン換算で3000であった。

40

50

M_w) はポリスチレン換算で 2200 であった。

【 0123 】

(合成例 5)

テトラエトキシシラン 25.5 g (全加水分解性シラン中で 70 モル%)、メチルトリエトキシシラン 7.78 g (全加水分解性シラン中で 25 モル%)、メトキシベンジルトリメトキシシラン 2.11 g (全加水分解性シラン中で 5 モル%)、アセトン 53.0 g を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら 0.01 M 硝酸水溶液 11.6 g を滴下した。添加後、85 に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、還流させた。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 70 g を加え、アセトン、メタノール、エタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物 (ポリマー) 水溶液を得た。さらにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 100 % の溶媒比率として 140 における固体残物換算で 20 重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式 (3-5) に相当し、その後に式 (3-5) と式 (4-3) に相当するポリマーの混合物になった。GPC による重量平均分子量 (M_w) はポリスチレン換算で 2400 であった。

10

【 0124 】

(合成例 6)

テトラエトキシシラン 23.8 g (全加水分解性シラン中で 70 モル%)、メトキシベンジルトリメトキシシラン 11.9 g (全加水分解性シラン中で 30 モル%)、アセトン 53.5 g を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら 1 M 硝酸水溶液 10.8 g を滴下した。添加後、85 に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、還流させた。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 70 g を加え、アセトン、メタノール、エタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物 (ポリマー) 水溶液を得た。さらにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 100 % の溶媒比率として 140 における固体残物換算で 20 重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式 (3-6) に相当し、その後に式 (3-6) と式 (4-4) に相当するポリマーの混合物になった。GPC による重量平均分子量 (M_w) はポリスチレン換算で 3500 であった。

20

【 0125 】

(合成例 7)

テトラエトキシシラン 24.9 g (全加水分解性シラン中で 70 モル%)、メチルトリエトキシシラン 7.61 g (全加水分解性シラン中で 25 モル%)、トリエトキシ ((2-メトキシ -4-(メトキシメチル)フェノキシ)メチル)シラン 2.94 g (全加水分解性シラン中で 5 モル%)、アセトン 53.2 g を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら 0.01 M 硝酸水溶液 11.4 g を滴下した。添加後、85 に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、還流させた。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 70 g を加え、アセトン、メタノール、エタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物 (ポリマー) 水溶液を得た。さらにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 100 % の溶媒比率として 140 における固体残物換算で 20 重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式 (3-7) に相当し、その後に式 (3-7)、式 (4-5)、式 (4-7) に相当するポリマーの混合物になった。GPC による重量平均分子量 (M_w) はポリスチレン換算で 2800 であった。

30

【 0126 】

(合成例 8)

テトラエトキシシラン 21.1 g (全加水分解性シラン中で 70 モル%)、トリエトキシ ((2-メトキシ -4-(メトキシメチル)フェノキシ)メチル)シラン 14.99 g

40

50

(全加水分解性シラン中で 30 モル%)、アセトン 54.2 g を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら 0.01 M 硝酸水溶液 9.67 g を滴下した。添加後、85 分に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、還流させた。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 70 g を加え、アセトン、メタノール、エタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物(ポリマー)水溶液を得た。さらにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 100 % の溶媒比率として 140 における固体残物換算で 20 重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式(3-8)に相当し、その後に式(3-8)、式(4-6)、式(4-8)に相当するポリマーの混合物になった。GPC による重量平均分子量 (Mw) はポリスチレン換算で 2500 であった。

10

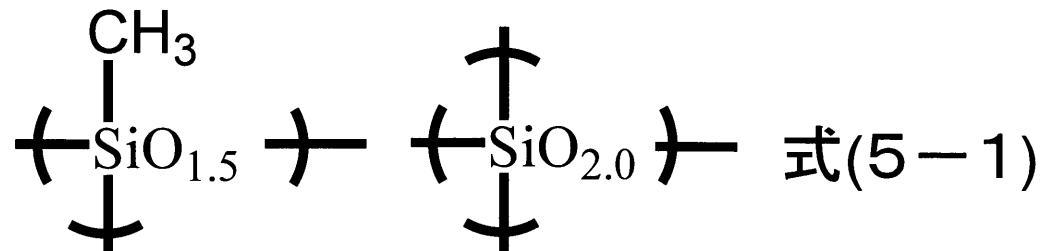
【0127】

(比較合成例 1)

テトラエトキシシラン 25.8 g、トリエトキシメチルシラン 9.5 g、アセトン 52.9 g を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら 0.01 M 塩酸水溶液 11.8 g を混合溶液に滴下した。添加後、85 分に調整されたオイルバスにフラスコを移し、240 分間、還流させた。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 70 g を加え、アセトン、メタノール、エタノール、水を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物(ポリマー)水溶液を得た。さらにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、140 における固体残物換算で 20 重量パーセントとなるように調整した。得られたポリマーは式(5-1)に相当し、GPC による重量平均分子量 (Mw) はポリスチレン換算で 1800 であった。

20

【化 25】



30

【0128】

(比較合成例 2)

テトラエトキシシラン 25.8 g、トリエトキシメチルシラン 9.5 g、アセトン 52.9 g を 300 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら 11 M 硝酸水溶液 11.8 g を混合溶液に滴下した。添加後、85 分に調整されたオイルバスにフラスコを移し、その後アセトンを加え濃度調整を行い 240 分間、還流させた。その後、白色沈殿物が発生し、目的のポリマーが得られなかった。

ポリマー溶液中には 10000 ppm の硝酸イオンを含んでいた。

40

【0129】

[合成されたポリマーの濾過後安定性]

上記合成例で得られたポリシロキサン(ポリマー)を、孔径 10 nm のナイロン製のフィルターで濾過し、濾過前後での分子量変化を GPC スペクトル変化を用いて評価した。その結果、分子量変化が 10 % 以下のものを良好、10 % 以上変化したものを不良とした。結果を表 1 に示す。

50

【表1】

表1

ナイロンフィルターろ過前後の分子量変化

実施例 1	良好	
実施例 2	良好	10
実施例 3	良好	
実施例 4	良好	
実施例 5	良好	
実施例 6	良好	
実施例 7	良好	
実施例 8	良好	20
比較例 1	不良	
比較例 2	不良	

【0130】

[レジスト下層膜形成組成物の調製]

上記合成例で得られたポリシロキサン(ポリマー)、酸、溶媒を表2に示す割合で混合し、0.1 μmのポリエチレン製のフィルターで濾過することによって、レジストパターンに塗布される組成物をそれぞれ調製した。表2中のポリマーの添加割合はポリマー溶液の添加量ではなく、ポリマー自体の添加量を示した。

表中で水は超純水を用いた。各添加量は質量部で示した。MAとはマレイン酸のことを指し、TPSN03とはトリフェニルスルホニウムナイトレートのことを指し、TPSTFAはトリフェニルスルホニウムトリフルオロ酢酸塩のことを指し、TPSM-Lはトリフェニルスルホニウムマレイン酸塩のことを指し、TPSC-Lとはトリフェニルスルホニウムクロライドのことを指し、BTEACとはベンジルトリエチルアンモニウムクロライドのことを指し、TMANO3とはテトラメチルアンモニウム硝酸塩の事を指し、TPSC-Sとはトリフェニルスルホニウムカンファスルホン酸塩のことを指し、TPSAD-Tfとはトリフェニルスルホニウムアダマンタンカルボン酸ブチルトリフルオロメタンスルホン酸塩の事を指し、PGE-Eはプロピレングリコールモノエチルエーテルを指し、PGMEAはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを指し、PGMEはプロピレングリコールモノメチルエーテルを指す。

【0131】

10

20

30

40

50

【表2】

表2

組成物	Siポリマー溶液	添加剤1	添加剤2	溶剤				
実施例1 (質量部)	合成例1 1	MA 0.03	TPSN03 0.03	PGEE 70	PGMEA 10	PGME 8	水 12	
実施例2 (質量部)	合成例2 1	MA 0.03	TPSTFA 0.03	PGEE 70	PGMEA 10	PGME 8	水 12	
実施例3 (質量部)	合成例3 1	MA 0.03	TPSML 0.03	PGEE 70	PGMEA 10	PGME 8	水 12	
実施例4 (質量部)	合成例4 1	MA 0.03	TPSC1 0.03	PGEE 70	PGMEA 10	PGME 8	水 12	
実施例5 (質量部)	合成例5 1	MA 0.03	BTEAC 0.03	PGEE 70	PGMEA 10	PGME 8	水 12	
実施例6 (質量部)	合成例6 1	MA 0.03	TMAN03 0.03	PGEE 70	PGMEA 10	PGME 8	水 12	
実施例7 (質量部)	合成例7 1	MA 0.03	TPSN03 0.03	TPSCS 0.05	PGEE 70	PGMEA 10	PGME 8	水 12
実施例8 (質量部)	合成例8 1	MA 0.03	TPSTFA 0.03	TPSAdTf 0.05	PGEE 70	PGMEA 10	PGME 8	水 12
比較例1 (質量部)	比較合成例1 1	MA 0.03			PGEE 70	PGMEA 10	PGME 8	水 12
比較例2 (質量部)	比較合成例1 1	MA 0.03		TMAN03 0.05	PGEE 70	PGMEA 10	PGME 8	水 12

【0132】

【表 3】

表 3

硝酸イオン含有量 (p pm)

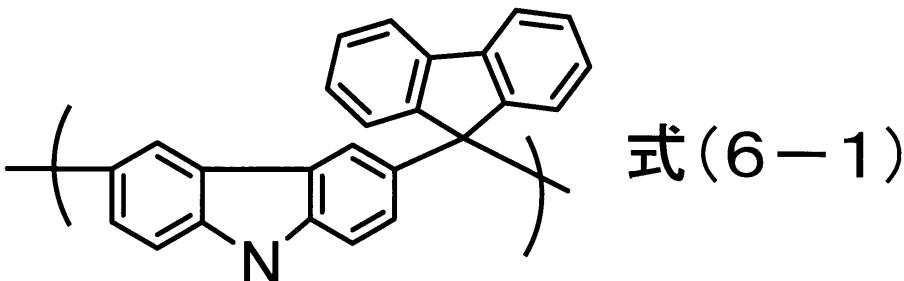
実施例 1	5 p pm	10
実施例 2	5 p pm	
実施例 3	5 0 p pm	
実施例 4	5 p pm	
実施例 5	5 p pm	
実施例 6	5 0 0 p pm	
実施例 7	5 p pm	
実施例 8	5 p pm	20
比較例 1	0 p pm	
比較例 2	0 p pm	

【0133】

[有機下層膜 (A層) 形成組成物の調整]

窒素下、100mLの四口フラスコにカルバゾール(6.69g、0.040mol、東京化成工業(株)製)、9-フルオレノン(7.28g、0.040mol、東京化成工業(株)製)、パラトルエンスルホン酸一水和物(0.76g、0.0040mol、東京化成工業(株)製)を加え、1,4-ジオキサン(6.69g、関東化学(株)製)を仕込み攪拌し、100まで昇温し溶解させ重合を開始した。24時間後60まで放冷後、クロロホルム(34g、関東化学(株)製)を加え希釈し、メタノール(168g、関東化学(株)製)へ再沈殿させた。得られた沈殿物をろ過し、減圧乾燥機で80、24時間乾燥し、目的とするポリマー(式(3-1)、以下PCzFLと略す)9.37gを得た。

【化26】



PCzFLの¹H-NMRの測定結果は以下の通りであった。

¹H-NMR(400MHz, DMSO-d₆): 7.03-7.55(br, 12H), 7.61-8.10(br, 4H), 11.18(br, 1H)

10

20

30

40

50

P C z F L の G P C によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 (M_w) は 2 8 0 0 、多分散度 : M_w (重量平均分子量) / M_n (数平均分子量) は 1 . 7 7 であった。

得られた樹脂 2 0 g に、架橋剤としてテトラメトキシメチルグリコールウリル (三井サイテック (株) 製、商品名パウダーリンク 1 1 7 4) 3 . 0 g 、触媒としてビリジニウムパラトルエンスルホネート 0 . 3 0 g 、界面活性剤としてメガファック R - 3 0 (D I C (株) 製、商品名) 0 . 0 6 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 8 8 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径 0 . 1 0 μ m のポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径 0 . 0 5 μ m のポリエチレン製ミクロフィルターを用いて濾過して、多層膜によるリソグラフィープロセスに用いる有機下層膜 (A 層) 形成組成物の溶液を調製した。

【 0 1 3 4 】

[溶剤耐性試験]

実施例 1 乃至実施例 8 、比較例 1 乃至比較例 2 で調製したレジスト下層膜形成組成物をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上、2 1 5 で 1 分間加熱し、レジスト下層膜をそれぞれ形成した。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテル / プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート = 7 / 3 (質量比) の溶剤をレジスト下層膜上に塗布、スピinn 乾燥し、溶剤塗布前後での膜厚の変化の有無を評価した。膜厚変化が 1 % 以下のものを「良好」、膜厚変化が 1 % 以上のものを「硬化せず」とした。結果を表 4 に示す。

【 0 1 3 5 】

[現像液溶解性試験]

実施例 1 乃至実施例 8 、比較例 1 乃至比較例 2 で調製したレジスト下層膜形成組成物をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上、2 1 5 で 1 分間加熱し、レジスト下層膜をそれぞれ形成した。その後、アルカリ現像液 (TMAH 2 . 3 8 % 水溶液 (TMAH とは水酸化テトラメチルアンモニウムのことを指す)) をレジスト下層膜上に塗布、スピinn 乾燥し、溶剤塗布前後での膜厚の変化の有無を評価した。膜厚変化が 1 % 以下のものを「良好」、膜厚変化が 1 % 以上のものを「硬化せず」とした。結果を表 4 に併せて示す。

【 0 1 3 6 】

10

20

30

40

50

【表 4】

表 4

	溶剤耐性	現像液耐性	
実施例 1	良好	良好	
実施例 2	良好	良好	10
実施例 3	良好	良好	
実施例 4	良好	良好	
実施例 5	良好	良好	
実施例 6	良好	良好	
実施例 7	良好	良好	
実施例 8	良好	良好	20
比較例 1	硬化せず	硬化せず	
比較例 2	良好	良好	

【0137】

〔EUV 露光によるレジストパターンの形成：ポジ型アルカリ現像〕

上記有機下層膜（A層）形成組成物をシリコンウエハー上に塗布し、ホットプレート上で 215℃ で 60 秒間ベークし、膜厚 90 nm の有機下層膜（A層）を得た。その上に、実施例 1 乃至実施例 8、比較例 2 で調製されたレジスト下層膜形成組成物溶液をスピンドルコートし、215℃ で 1 分間加熱することにより、レジスト下層膜（B層）（20 nm）が形成される。そのレジスト下層膜（ハードマスク）上に、EUV 用レジスト溶液（メタクリレート樹脂系レジスト）をスピンドルコートし加熱を行い、EUV レジスト層（C層）を形成し、ASM L 製 EUV 露光装置（NXE3300B）を用い、NA = 0.33、 $\lambda = 0.67 / 0.90$ 、cQuad の条件で露光する。露光後、PEB を行い、クーリングプレート上で室温まで冷却し、アルカリ現像液（2.38% TMAH 水溶液）を用いて 60 秒現像し、リノス処理をし、レジストパターンを形成した。評価は、ピッチ 40 nm にて 20 nm のホールの形成可否、パターン断面観察によるパターン形状を評価した。結果を表 5 に示す。

表 5 で良好とはフッティングからアンダーカットの間の形状であり、かつスペース部に著しい残渣がないという状態を示し、倒れとはレジストパターンが剥がれ倒壊しているという好ましくない状態を示し、ブリッジとはレジストパターンの上部もしくは下部同士が接触しているという好ましくない状態を示す。

【0138】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 5

パターン形状

実施例 1	良好	10
実施例 2	良好	
実施例 3	良好	
実施例 4	良好	
実施例 5	良好	
実施例 6	良好	
実施例 7	良好	
実施例 8	良好	
比較例 2	不良 (ブリッジ)	20

【0139】

〔EUV 露光によるレジストパターンの形成：ネガ型溶剤現像〕

上記有機下層膜 (A層) 形成組成物をシリコンウエハー上に塗布し、ホットプレート上で 215℃ で 60 秒間ベークし、膜厚 90 nm の有機下層膜 (A 層) を得た。その上に、実施例 1 乃至実施例 8、比較例 2 で調製されたレジスト下層膜形成組成物溶液をスピンドルコートし、215℃ で 1 分間加熱することにより、レジスト下層膜 (B 層) (20 nm) が形成される。そのレジスト下層膜 (ハードマスク) 上に、EUV 用レジスト溶液 (メタクリレート樹脂系レジスト) をスピンドルコートし加熱を行い、EUV レジスト層 (C 層) を形成し、ASML 製 EUV 露光装置 (NXE3300B) を用い、NA = 0.33、 $\lambda = 0.1340 \text{ nm}$ 、Dipole の条件で露光する。露光後、PEB を行い、クーリングプレート上で室温まで冷却し、有機溶剤現像液 (酢酸ブチル) を用いて 60 秒現像し、リソス処理をし、レジストパターンを形成した。評価は、20 nm のラインアンドスペースの形成可否、パターン断面観察によるパターン形状を評価した。結果を表 6 に示す。

【0140】

表 6 で良好とはフッティングからアンダーカットの間の形状であり、かつスペース部に著しい残渣がないという状態を示し、倒れとはレジストパターンが剥がれ倒壊しているという好ましくない状態を示し、ブリッジとはレジストパターンの上部もしくは下部同士が接触しているという好ましくない状態を示す。

【0141】

30

20

30

40

50

【表 6】

表 6

パターン形状

実施例 1	良好	
実施例 2	良好	10
実施例 3	良好	
実施例 4	良好	
実施例 5	良好	
実施例 6	良好	
実施例 7	良好	
実施例 8	良好	20
比較例 2	不良 (倒れ)	

【産業上の利用可能性】

【0 1 4 2】

半導体装置の製造に用いることのできるリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物であり、ハードマスクとして使用できるレジスト下層膜を形成するためのリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を提供することができる。

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I
H 01 L 21/30 574

富山県富山市婦中町笠倉 635 日産化学株式会社 材料科学研究所内

合議体

審判長 里村 利光

審判官 宮澤 浩

審判官 本田 博幸

(56)参考文献

国際公開第 2009 / 104552 (WO, A1)

特開 2010 - 262230 (JP, A)

特開 2013 - 33187 (JP, A)

特開 2013 - 167669 (JP, A)

特開 2013 - 166812 (JP, A)

特開 2016 - 74772 (JP, A)

特開 2013 - 224279 (JP, A)

特開 2016 - 51094 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

IPC G03F7/004-7/06, 7/075-7/115, 7/16-7/18