

(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
2014年6月26日(26.06.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/098076 A1

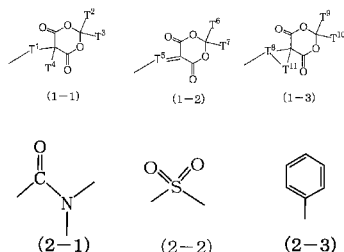
- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) C08G 77/26 (2006.01)
C07F 7/04 (2006.01) C08G 77/28 (2006.01)
C07F 7/18 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)
C08G 77/14 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/083740
- (22) 国際出願日: 2013年12月17日(17.12.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-276780 2012年12月19日(19.12.2012) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目7番地1 Tokyo (JP).

- (72) 発明者: 菅野 裕太(KANNO, Yuta); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP). 佐久間 大輔(SAKUMA, Daisuke); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 高瀬 顕司(TAKASE, Kenji); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP). 中島 誠(NAKAJIMA, Makoto); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP). 志垣 修平(SHIGAKI, Shuhei); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Toyama (JP).
- (74) 代理人: 萼 経夫, 外(HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2

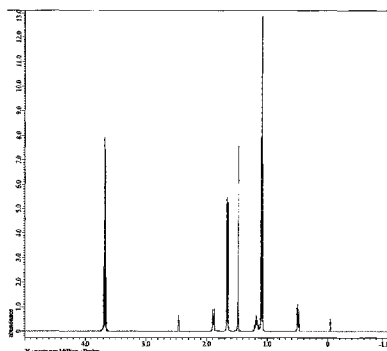
[続葉有]

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING SILICON-CONTAINING RESIST UNDERLAYER FILM HAVING CYCLIC DI-ESTER GROUP

(54) 発明の名称: 環状ジエステル基を有するシリコン含有レジスト下層膜形成組成物



[図1]



(57) Abstract: [Problem] To provide a resist underlayer film which can be used as a hard mask. [Solution] A resist underlayer film-forming composition for lithography, which contains, as silanes, hydrolyzable silanes, hydrolysis products thereof or hydrolysis-condensation products thereof, and wherein the hydrolyzable silanes include a hydrolyzable silane represented by formula (1) or a combination of a hydrolyzable silane represented by formula (1) and a hydrolyzable silane represented by formula (2), with the hydrolyzable silane represented by formula (1) or the combination of a hydrolyzable silane represented by formula (1) and a hydrolyzable silane represented by formula (2) being contained in an amount of less than 50% by mole of all the silanes. $R^1R^2Si(R^3)_{4-(a+b)}$ formula (1) (In formula (1), R^1 represents an organic group containing a moiety represented by formula (1-1), formula (1-2) or formula (1-3); a represents an integer of 1; b represents an integer of 0 or 1; and $(a+b)$ represents an integer of 1 or 2.) $R^4R^5Si(R^6)_{4-(a+b)}$ formula (2) (In formula (2), R^4 represents an organic group containing a moiety represented by formula (2-1), formula (2-2) or formula (2-3); a represents an integer of 1; b represents an integer of 0 or 1; and $(a+b)$ represents an integer of 1 or 2.)

(57) 要約:

[続葉有]



番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 専特
許事務所内 Tokyo (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】 ハードマスクとして使用できるレジスト下層膜を提供する。 【解決手段】 シランとして加水分解性シラン、その加水分解物、又はその加水分解縮合物を含み、該加水分解性シランが式 (1) で示されるシラン、又は式 (1) で示されるシランと式 (2) で示されるシランの組み合わせからなる加水分解性シランを含み、且つ式 (1)、又は式 (1) と式 (2) の組み合わせの加水分解性シランが全シランの 50 モル%未満含まれる、リソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物。 式 (1) : $R^1_a R^2_b Si(R^3)_{4-(a+b)}$ 式 (1) [式中 R^1 は式 (1-1)、式 (1-2)、又は式 (1-3) : を含む有機基であり、 a は 1 の整数を示し、 b は 0 又は 1 の整数を示し、 $a+b$ は 1 又は 2 の整数を示す。] 式 (2) : $R^4_a R^5_b Si(R^6)_{4-(a+b)}$ 式 (2) [式中 R^4 は式 (2-1)、式 (2-2)、又は式 (2-3) : を含む有機基であり、 a は 1 の整数を示し、 b は 0 又は 1 の整数を示し、 $a+b$ は 1 又は 2 の整数を示す。]

明 細 書

発明の名称：

環状ジエステル基を有するシリコン含有レジスト下層膜形成組成物

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。

背景技術

[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。

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。従って、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リソグロフ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、これまでも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。

[0003] 例えば、エステル結合を有するシランを用いたポリシロキサンを含むレジスト下層膜が提案されている（特許文献1、特許文献2、特許文献3を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2007-226170

特許文献2：特開2004-310019

特許文献3：国際公開WO2006-057782パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、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にある。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、反射防止膜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、レジストとのインターミキシングを起こさず、レジストに比較して大きなドライエッチング速度を有するリソグラフィー用レジスト下層膜及び該下層膜を形成するためのレジスト下層膜形成組成物を提供することである。

[0006] 特に本発明は、上層レジストを露光しアルカリ現像液や有機溶剤で現像した時に優れたレジストパターン形状が形成でき、後のドライエッチングによ

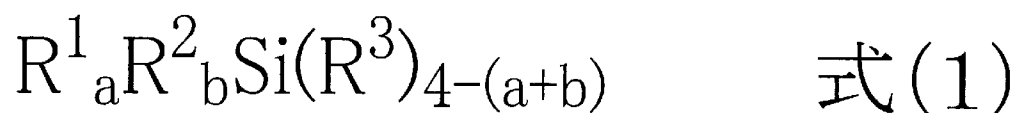
り下層に矩形なレジストパターンを転写することができるレジスト下層膜を形成するためのレジスト下層膜形成組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 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、その加水分解物、又はその加水分解縮合物を含み、該加水分解性シランが式(1)で示される加水分解性シラン、又は式(1)で示される加水分解性シランと式(2)で示される加水分解性シランとの組み合わせからなる加水分解性シランを含み、且つ該式(1)で示される加水分解性シラン、又は式(1)で示される加水分解性シランと式(2)で示される加水分解性シランとの組み合わせからなる加水分解性シランが全シランの50モル%未満含まれる、リソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物。

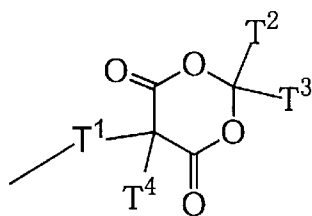
式(1)：

[化1]

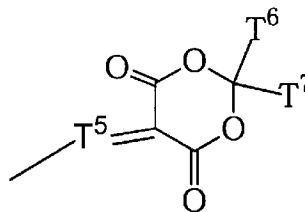


[式中R¹は式(1-1)、式(1-2)、又は式(1-3)：

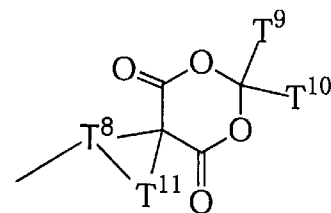
[化2]



式(1-1)



式(1-2)



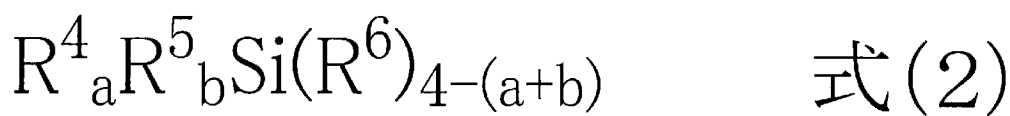
式(1-3)

(式(1-1)、式(1-2)、式(1-3)中、T¹はアルキレン基、環状アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、イオウ原子、酸素原子、オキシカルボニル基、アミド基、2級アミノ基、又はそれらの組み合わせであり、T⁵はアルキリジン基、イオウ原子、アミド基、3級アミノ基、又はそれらの組み合わせであり、T⁸はアルカントリイル基、イオウ原子、アミド基、

3級アミノ基、又はそれらの組み合わせであり、 T^2 、 T^3 、 T^4 、 T^6 、 T^7 、 T^9 及び T^{10} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、又はアルキレン基を介していても良い加水分解性シリル基であり、 T^{11} はアルキレン基である。)を含む有機基であり、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。 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。 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。]

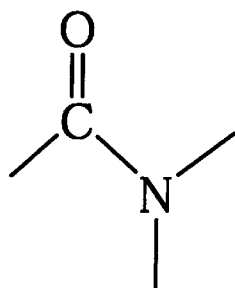
式(2)：

[化3]

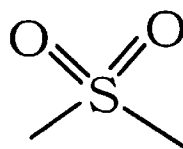


[式中 R^4 は式(2-1)、式(2-2)、又は式(2-3)：

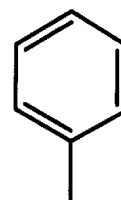
[化4]



式(2-1)



式(2-2)



式(2-3)

を含む有機基であり、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。 R^5 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。 R^6 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。〕、

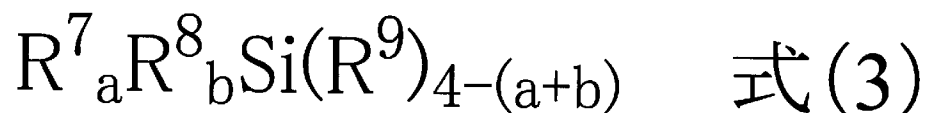
第2観点として、式(1)で示される加水分解性シラン、又は式(1)で示される加水分解性シランと式(2)で示される加水分解性シランとの組み合わせからなる加水分解性シランは、全シランの5乃至45モル%含まれる第1観点に記載のレジスト下層膜形成組成物、

第3観点として、式(2)で示される加水分解性シランは、 R^4 が式(2-1)で示される基を含む有機基である加水分解性シラン、 R^4 が式(2-2)で示される基を含む有機基である加水分解性シラン、 R^4 が式(2-3)で示される基を含む有機基である加水分解性シラン、又はそれらの混合物である第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、

第4観点として、式(1)で示される加水分解性シランと式(2)で示される加水分解性シランとの組み合わせからなる加水分解性シランは、式(1)で示される加水分解性シランと式(2)で示される加水分解性シランとをモル比で1:0.01乃至10の割合で含有する第1観点乃至第3観点のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物、

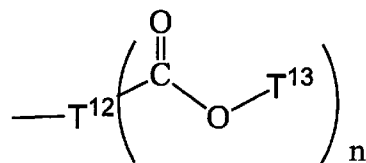
第5観点として、加水分解性シランが、式(1)で示される加水分解性シラン、又は式(1)で示される加水分解性シランと式(2)で示される加水分解性シランとの組み合わせからなる加水分解性シランに、更に式(3)：

[化5]

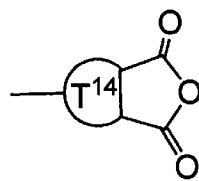


〔式中 R^7 は式(3-1)、式(3-2)、式(3-3)、式(3-4)、式(3-5)、又は式(3-6)：〕

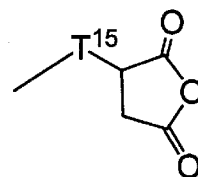
[化6]



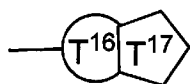
式(3-1)



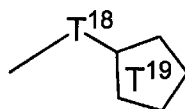
式(3-2)



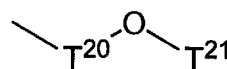
式(3-3)



式(3-4)



式(3-5)



式(3-6)

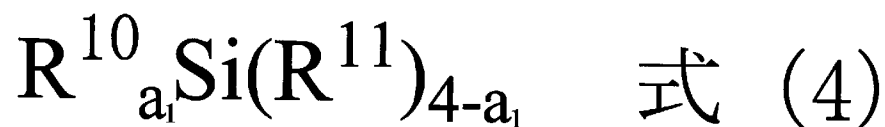
(式(3-1)、式(3-2)、式(3-3)、式(3-4)、式(3-5)、及び式(3-6)中、 T^{12} 、 T^{15} 、 T^{18} 、及び T^{20} はそれぞれアルキレン基、環状アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、イオウ原子、酸素原子、オキシカルボニル基、アミド基、2級アミノ基、又はそれらの組み合わせであり、 T^{13} はアルキル基、 T^{14} 及び T^{16} はそれぞれ脂肪族環、又は芳香族環であり、 T^{17} 及び T^{19} はそれぞれラクトン環であり、 T^{21} は炭素数1乃至10のアルキル基、炭素数6乃至20のアリール基、炭素数2乃至10のアルケニル基、又は炭素数1乃至10のアルキレン基、炭素数6乃至20のアリーレン基、エーテル基、エステル基、スルフィド基、カルボニル基、又はこれらの組み合わせを含む基である。 n は1又は2の整数を示す。)を含む有機基であり、且つS i - C結合によりケイ素原子と結合しているものである。 R^8 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S i - C結合によりケイ素原子と結合しているものである。 R^9 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。]で示される加水分解性シランを含む、第1観点乃至第4観点のいずれか一つに記載のリソグ

ラフィー用レジスト下層膜形成組成物、

第6観点として、式(1)で示される加水分解性シランと式(2)で示される加水分解性シランと式(3)で示される加水分解性シランをモル比で1:0乃至10:0.01乃至10の割合で含有する第5観点に記載のレジスト下層膜形成組成物、

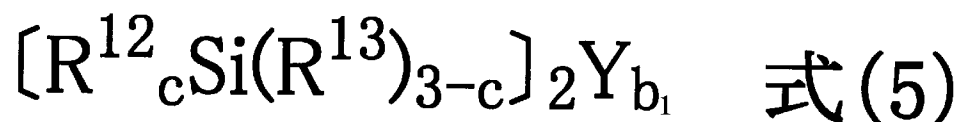
第7観点として、加水分解性シランが、式(1)で示される加水分解性シラン、式(1)で示される加水分解性シランと式(2)で示される加水分解性シランとの組み合わせ、式(1)で示される加水分解性シランと式(3)で示される加水分解性シランとの組み合わせ、又は式(1)で示される加水分解性シランと式(2)で示される加水分解性シランと式(3)で示される加水分解性シランとの組み合わせに、更にその他の加水分解性シランとを含み、その他の加水分解性シランが式(4)及び式(5)：

[化7]



(式中 R^{10} 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^{11} はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、 a_1 は0乃至3の整数を示す。)、及び

[化8]



(式中 R^{12} 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^{13} 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、 b_1 は0又は1の整数を示し

、 c 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種の有機ケイ素化合物である第1観点乃至第6観点のいずれか一つに記載のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物、

第8観点として、第1観点乃至第7観点のいずれか一つに記載の式(1)で示される加水分解性シランと、式(2)で示される加水分解性シランと、第7観点記載の式(4)で示される加水分解性シランとの加水分解物をポリマーとして含むレジスト下層膜形成組成物、

第9観点として、第1観点乃至第7観点のいずれか一つに記載の式(1)で示される加水分解性シランと、式(2)で示される加水分解性シランと、第5観点乃至第7観点のいずれか一つに記載の式(3)で示される加水分解性シランと、第7観点記載の式(4)で示される加水分解性シランとの加水分解物をポリマーとして含むレジスト下層膜形成組成物、

第10観点として、更に加水分解触媒として酸を含む第1観点乃至第9観点のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物、

第11観点として、更に水を含む第1観点乃至第10観点のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物、

第12観点として、第1観点乃至第11観点のいずれか一つ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することによって得られるレジスト下層膜、

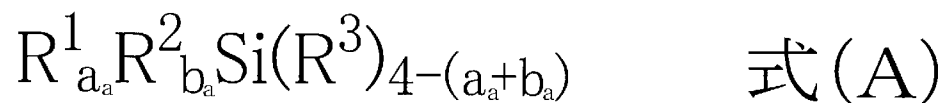
第13観点として、第1観点乃至第11観点のいずれか一つに記載のレジスト下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し、焼成しレジスト下層膜を形成する工程、前記下層膜の上にレジスト用組成物を塗布しレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、露光後にレジストを現像しレジストパターンを得る工程、レジストパターンによりレジスト下層膜をエッチングする工程、及びパターン化されたレジストとレジスト下層膜により半導体基板を加工する工程を含む半導体装置の製造方法、

第14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11観点のいずれか一つ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膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、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、及び

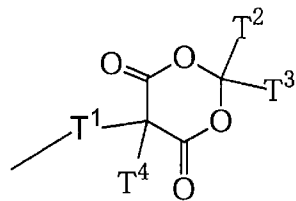
第15観点として、式(A)：

[化9]

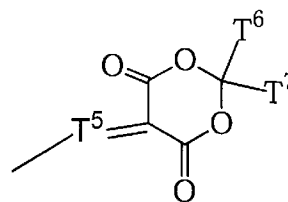


〔式中R¹は式(A-1)、式(A-2)、又は式(A-3)：

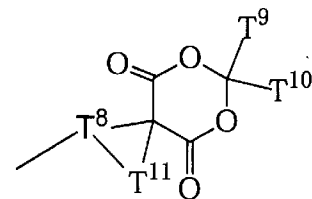
[化10]



式(A-1)



式(A-2)



式(A-3)

(式(A-1)、式(A-2)、式(A-3)中、T¹はアルキレン基、環状アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、イオウ原子、酸素原子、オキシカルボニル基、アミド基、2級アミノ基、又はそれらの組み合わせであり、T⁵はアルキリジン基、イオウ原子、アミド基、3級アミノ基、又はそれらの組み合わせであり、T⁸はアルカントリイル基、イオウ原子、アミド基、3級アミノ基、又はそれらの組み合わせであり、T²、T³、T⁴、T⁶、T⁷、T⁹及びT¹⁰はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、又はアルキレン基を介していても良い加水分解性シリル基であり、T¹¹はアルキレン基である。)を含む有機基であり、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、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示す。a_aは1の整数を示し、b_aは0又は1の整数を示し、a_a+b_aは1又は2の整数を示す。〕で示されるシラン化合物である。

発明の効果

[0008] 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、その上に本発明のレジスト下層膜（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）の順で被覆する。

[0009] そして本発明では当該レジスト下層膜がハードマスクとして機能するものであり、上記式（1）で示される加水分解性シランの構造中のアルコキシ基やアシロキシ基、ハロゲン基等の加水分解性基は加水分解乃至部分加水分解し、その後にシラノール基の縮合反応によりポリシロキサン構造のポリマーを形成する。このポリオルガノシロキサン構造（中間膜）は、その下に存在する有機下層膜のエッチングや、基板の加工（エッチング）にハードマスクとして有効である。即ち、基板加工時や有機下層膜の酸素系ドライエッチングガスに対して十分な耐ドライエッチング性を有するものである。

また、ポリオルガノシロキサンに含まれるこれらの結合部位は炭素-窒素結合や、炭素-酸素結合を有していて、炭素-炭素結合よりもハロゲン系ガスによるドライエッチング速度が高く、上層レジストパターンをこのレジスト下層膜に転写する際に有効である。

[0010] このように本発明の組成物から形成されるレジスト下層膜はこれらの上層レジストに対するドライエッチング速度の向上と、基板加工時等の耐ドライエッチング性を具備するものである。

[0011] 従って、本発明の組成物に含まれるメルドラム酸基を有する式（1）で示される加水分解性シラン、又は該式（1）で示される加水分解性シランと、

式（２）で示される加水分解性シランを組み合わせた加水分解性シラン、更にはそれらに式（３）で示される加水分解性シランを組み合わせた加水分解性シランの加水分解物によるポリオルガノシロキサンをハードマスクとして用いることで、上層レジストを露光しアルカリ現像液や有機溶剤で現像した時に優れたレジストパターン形状が形成でき、後のドライエッチングにより下層に矩形なレジストパターンを転写することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図 1 は化合物 1 の NMR スペクトルを示す。

[図2]図 2 は化合物 2 の NMR スペクトルを示す。

[図3]図 3 は化合物 3 の NMR スペクトルを示す。

[図4]図 4 は化合物 4 の NMR スペクトルを示す。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明は、シランとして加水分解性シラン、その加水分解物、又はその加水分解縮合物を含み、該シランが式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される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を含み、式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランとの組み合わせからなる加水分解性シランが全シランの 50 モル％未満であることを特徴とするリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物である。

本発明はまた、式（A）で示される新規なシラン化合物であり、式（A）で示されるシラン化合物は上記式（１）で示される加水分解性シラン化合物と同一の構造を有する。

[0014] 式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランとの組み合わせからなる加水分解性シランは、全シランの 50 モル％未満、又は 5 乃至 45 モル％、又は 5 乃至 40 モル％、又は 5 乃至 35 モル％、又は 5 乃至 30 モル％、又は 10 乃至 20 モル％の範囲で本発明の組成物に用いることができる。

[0015] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は、式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランとの組み合わせで示される加水分解性シラン、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、及び界面活性剤等を含むことができる。

本発明のレジスト下層膜形成組成物における固形分は、例えば０．１乃至５０質量％、又は０．１乃至３０質量％、０．１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。

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乃至１００質量％、６０乃至１００質量％、７０乃至１００質量％である。

[0016] そして上述の加水分解性シラン、その加水分解物、及びその加水分解縮合物はそれらの混合物として用いることもできる。加水分解性シランを加水分解し、得られた加水分解物を縮合した縮合物で用いることができる。加水分解縮合物を得る際に加水分解が完全に完了しない部分加水分解物やシラン化合物が加水分解縮合物に混合されて、その混合物を用いることもできる。この縮合物はポリシロキサン構造を有するポリマーである。このポリシロキサンには式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランとの組み合わせの加水分解性シランの加水分解物を含む。また、式（１）で示される加水分解性シラン又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランとの組み合わせの加水分解性シランの加水分解物の加水分解縮合物（ポリシロキサン）に、式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランとの組み合わせの加水分解性シランを添加することができる。

また、式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水

分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランとの組み合わせの加水分解性シランの加水分解物を含まない加水分解縮合物（ポリシロキサン）に、式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランとの組み合わせの加水分解性シランを添加することができる。

[0017] 本発明に用いられる式（１）で示される加水分解性シランにおいて、 R^1 は式（１－１）、式（１－２）、又は式（１－３）で示される基を含む有機基であり、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。 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。 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又は１の整数を示し、 $a+b$ は１又は２の整数を示す。更に、 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。

[0018] 式（１－１）、式（１－２）、式（１－３）で示される基中で、 T^1 はアルキレン基、環状アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、イオウ原子、酸素原子、オキシカルボニル基、アミド基、２級アミノ基、又はそれらの組み合わせであり、 T^5 はアルキリジン基、イオウ原子、アミド基、３級アミノ基、又はそれらの組み合わせであり、 T^8 はアルカントリイル基、イオウ原子、アミド基、３級アミノ基、又はそれらの組み合わせであり、 T^2 、 T^3 、 T^4 、 T^6 、 T^7 、 T^9 及び T^{10} はそれぞれ水素原子、アルキル基、アルケニル基、又はアルキレン基を介していても良い加水分解性シリル基であり、 T^{11} はアルキレン基である。

[0019] T^2 、 T^3 、 T^4 、 T^6 、 T^7 、 T^9 及び T^{10} に用いることができるアルキレン基は下記アルキレン基を例示することができ、加水分解性シリル基はシリコン原子にアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基からなる加水分解性基が１乃至３個、好ましくは３個結合しているものであり、これらの加水

分解性基は下記を例示することができる。

[0020] 式(1)で示される加水分解性シランは、 R^1 が式(1-1)で示される基を含む有機基である加水分解性シラン、式(1-2)で示される基を含む有機基である加水分解性シラン、式(1-3)で示される基を含む有機基である加水分解性シラン、又はそれらの混合物である場合がある。

[0021] 本発明に用いられる式(2)で示される加水分解性シランにおいて、 R^4 は式(2-1)、式(2-2)、又は式(2-3)で示される基を含む有機基であり、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。 R^5 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。 R^6 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又は1の整数を示し、 $a+b$ は1又は2の整数を示す。更に、 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。

式(2)で示される加水分解性シランは、 R^4 が式(2-1)で示される基を含む有機基である加水分解性シラン、式(2-2)で示される基を含む有機基である加水分解性シラン、式(2-3)で示される基を含む有機基である加水分解性シラン、又はそれらの混合物である場合がある。

[0022] 本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物においては、式(1)で示される加水分解性シランと式(2)で示される加水分解性シランをモル比で1:0、0.1乃至1.0、又は1:0.1乃至1.0、又は1:0.1乃至5の割合で含有することができる。

[0023] また、本発明のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物においては、加水分解性シランが、式(1)で示される加水分解性シラン、又は式(1)で示される加水分解性シランと式(2)で示される加水分解性シランとの組み合わせに、更に式(3)で示される加水分解性シランとの組み合わせを含む。式(3)で示される加水分解性シランにおいて、式中 R^7 は式(3-1)、

式(3-2)、式(3-3)、式(3-4)、式(3-5)、又は式(3-6)で示される基を含む有機基であり、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。R⁸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。R⁹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又は1の整数を示し、a+bは1又は2の整数を示す。更に、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。

[0024] 式(3-1)、式(3-2)、式(3-3)、式(3-4)、式(3-5)、又は式(3-6)で示される基中でT¹²、T¹⁵及びT¹⁸はそれぞれアルキレン基、環状アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、イオウ原子、酸素原子、オキシカルボニル基、アミド基、2級アミノ基、又はそれらの組み合わせであり、T¹³はアルキル基、T¹⁴及びT¹⁶はそれぞれ脂肪族環、又は芳香族環であり、T¹⁷及びT¹⁹はそれぞれラクトン環であり、T²¹は炭素数1乃至10のアルキル基、炭素数6乃至20のアリール基、炭素数2乃至10のアルケニル基、又は炭素数1乃至10のアルキレン基、炭素数6乃至20のアリーレン基、エーテル基、エステル基、スルフィド基、カルボニル基、又はこれらの組み合わせを含む基である。nは1又は2の整数を示す。

[0025] 本発明において、式(1)で示される加水分解性シランと式(2)で示される加水分解性シランと式(3)で示される加水分解性シランはモル比で1:0乃至10:0、0.1乃至10の割合で、又は1:0乃至10:0乃至10の割合で含有することができる。

[0026] 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、

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-ヘキシル、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。

[0027] 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-シクロブ

ロピル基等が挙げられる。

[0028] 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。

アルケニル基としては炭素数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-プロペニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-n-プロピルエテニル基、1-メチル-1-ブテニル基、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。

[0029] アルケニレン基としては上記アルケニル基に由来するアルケニレン基が挙げられる。

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-メチルフェニル基等が挙げられる。

ル基、*o*-クロルフェニル基、*m*-クロルフェニル基、*p*-クロルフェニル基、*o*-フルオロフェニル基、*p*-メルカプトフェニル基、*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、 α -ナフチル基、 β -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。

アリーレン基としては上記アリール基に由来するアリーレン基が挙げられる。

またこれらのフッ素、塩素、臭素、又はヨウ素等のハロゲン原子が置換した有機基が挙げられる。

[0030] イオウ原子を用いることでスルフィド結合を形成することができる。酸素原子を用いることでエーテル結合を形成することができる。オキシカルボニル基を用いることでエステル結合を形成することができる。アミド基を用いることでアミド結合を形成することができる。2級アミノ基及び3級アミノ基を用いることでアミノ基を形成することができる。これらの官能基は上記例示と組み合わせることでそれぞれの結合を形成することができる。

[0031] 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、グリシドキシエチル、グリシドキシプロピル、グリシドキシブチル、エポキシシクロヘキシル等が挙げられる。

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、アクリロイルエチル、アクリロイルプロピル等が挙げられる。

[0032] 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、メタクリロイルエチル、メタクリロイルプロピル等が挙げられる。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、ブチルメルカプト、ヘキシルメルカプト、オクチルメルカプト等が挙げられる。

アミノ基を有する有機基としては、アミノメチル、アミノエチル、アミノプ

ロピル等が挙げられる。

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

[0033] アルキリジン基は上記アルキル基に由来するアルキリジン基を挙げることができ、例えばメチリジン、エチリジン、プロピリジン等が挙げられる。アルカントリイル基は上記アルキル基に由来するアルカントリイル基を挙げることができ、例えばメタントリイル、エタントリイル、プロパントリイル等を挙げることができる。

[0034] 上記アルコキシ基としては、炭素数1乃至20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

ーエチルーシクロプロポキシ基、2-エチルーシクロプロポキシ基、シクロヘキシロキシ基、1-メチルーシクロペンチロキシ基、2-メチルーシクロペンチロキシ基、3-メチルーシクロペンチロキシ基、1-エチルーシクロブトキシ基、2-エチルーシクロブトキシ基、3-エチルーシクロブトキシ基、1,2-ジメチルーシクロブトキシ基、1,3-ジメチルーシクロブトキシ基、2,2-ジメチルーシクロブトキシ基、2,3-ジメチルーシクロブトキシ基、2,4-ジメチルーシクロブトキシ基、3,3-ジメチルーシクロブトキシ基、1-n-プロピルーシクロプロポキシ基、2-n-プロピルーシクロプロポキシ基、1-i-プロピルーシクロプロポキシ基、2-i-プロピルーシクロプロポキシ基、1,2,2-トリメチルーシクロプロポキシ基、1,2,3-トリメチルーシクロプロポキシ基、2,2,3-トリメチルーシクロプロポキシ基、1-エチルー2-メチルーシクロプロポキシ基、2-エチルー1-メチルーシクロプロポキシ基、2-エチルー2-メチルーシクロプロポキシ基及び2-エチルー3-メチルーシクロプロポキシ基等が挙げられる。

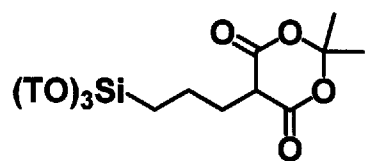
[0035] 上記アシルオキシ基としては、例えば炭素数2乃至20のアシルオキシ基が挙げられ、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、n-プロピルカルボニルオキシ基、i-プロピルカルボニルオキシ基、n-ブチルカルボニルオキシ基、i-ブチルカルボニルオキシ基、s-ブチルカルボニルオキシ基、t-ブチルカルボニルオキシ基、n-ペンチルカルボニルオキシ基、1-メチルーn-ブチルカルボニルオキシ基、2-メチルーn-ブチルカルボニルオキシ基、3-メチルーn-ブチルカルボニルオキシ基、1,1-ジメチルーn-プロピルカルボニルオキシ基、1,2-ジメチルーn-プロピルカルボニルオキシ基、2,2-ジメチルーn-プロピルカルボニルオキシ基、1-エチルーn-プロピルカルボニルオキシ基、n-ヘキシルカルボニルオキシ基、1-メチルーn-ペンチルカルボニルオキシ基、2-メチルーn-ペンチルカルボニルオキシ基、3-メチルーn-ペンチルカルボニルオキシ基、4-メチルーn-ペンチルカルボニルオキシ基、1,1-ジメチルーn-ブチルカルボニルオキシ基、1,2-ジメチルーn-ブチルカルボニルオキシ基

、 1, 3-ジメチル-n-ブチルカルボニルオキシ基、 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、 及びトシルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

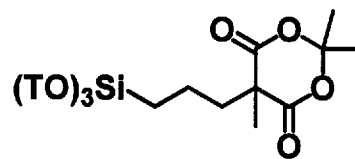
[0036] 上記ハロゲン基としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

[0037] 式(1)で示される加水分解性シランは以下に例示することができる。

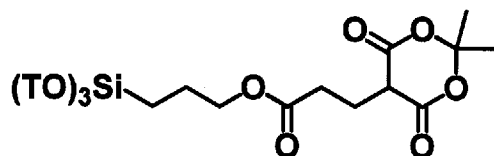
[化11]



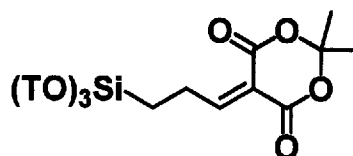
式(1-1-1)



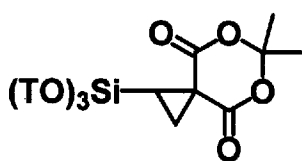
式(1-1-2)



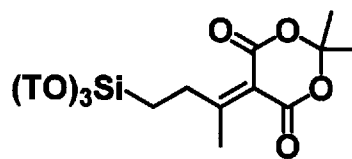
式(1-1-3)



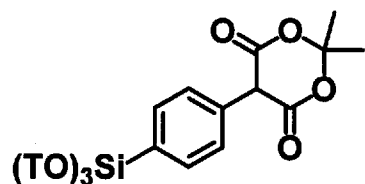
式(1-1-4)



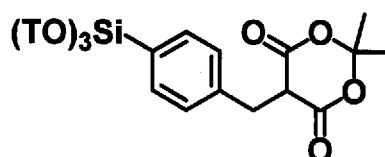
式(1-1-5)



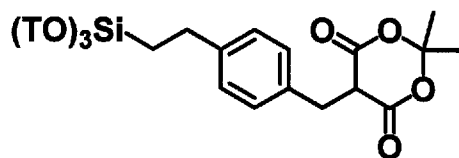
式(1-1-6)



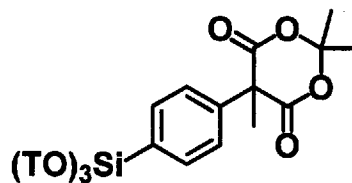
式(1-1-7)



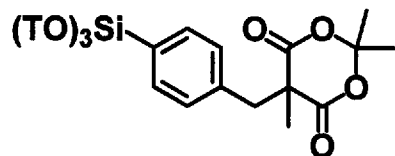
式(1-1-8)



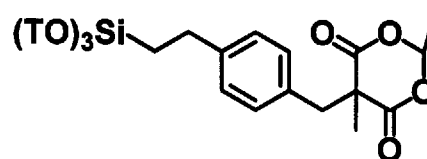
式(1-1-10)



式(1-1-11)

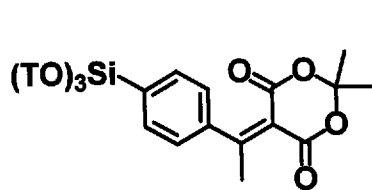


式(1-1-12)

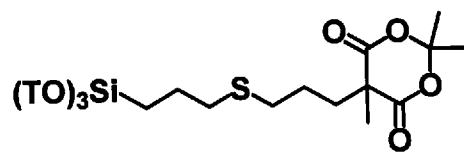


式(1-1-13)

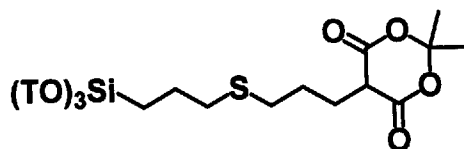
[化12]



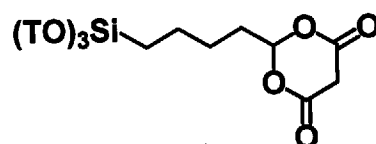
式(1-1-14)



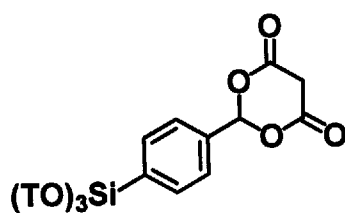
式(1-1-15)



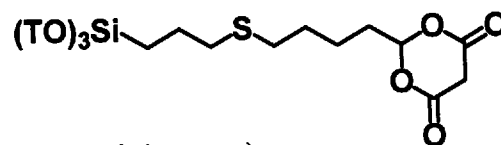
式(1-1-16)



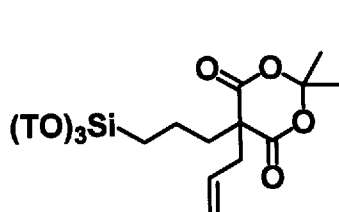
式(1-1-17)



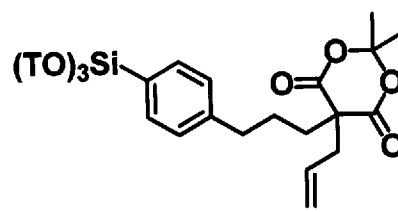
式(1-1-18)



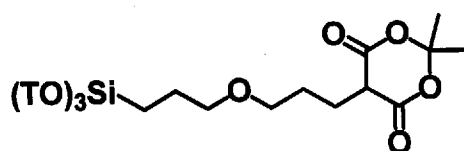
式(1-1-19)



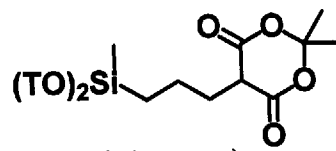
式(1-1-20)



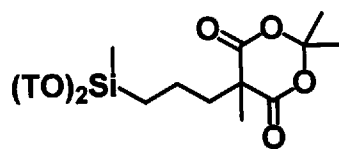
式(1-1-21)



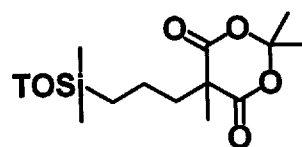
式(1-1-22)



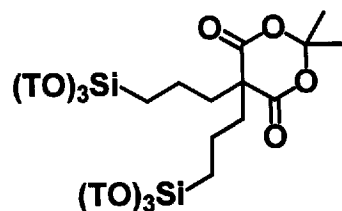
式(1-1-23)



式(1-1-24)



式(1-1-25)

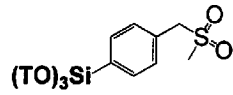


式(1-1-26)

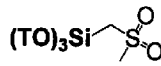
上記式においてTはアルキル基であり、上述のアルキル基の例示が挙げられるが、例えばメチル基、エチル基が好ましい。

[0038] 式(2)で示される加水分解性シランは以下に例示することができる。

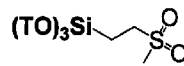
[化13]



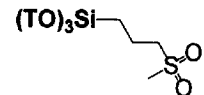
式(2-1-1)



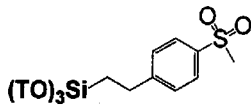
式(2-1-2)



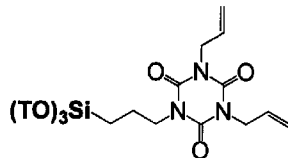
式(2-1-3)



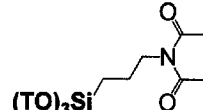
式(2-1-4)



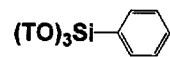
式(2-1-5)



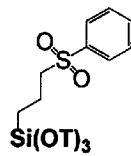
式(2-1-6)



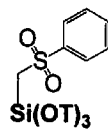
式(2-1-7)



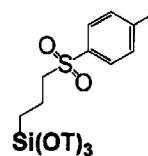
式(2-1-8)



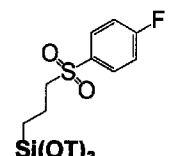
式(2-1-7)



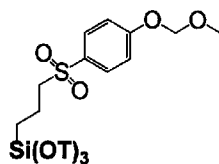
式(2-1-8)



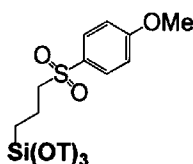
式(2-1-9)



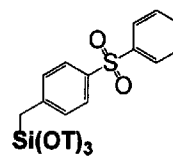
式(2-1-10)



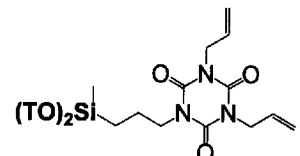
式(2-1-11)



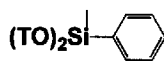
式(2-1-12)



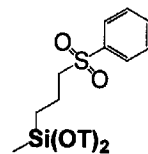
式(2-1-13)



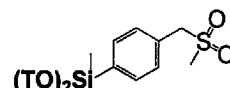
式(2-1-14)



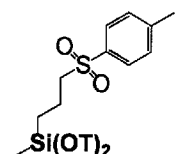
式(2-1-15)



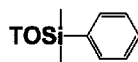
式(2-1-16)



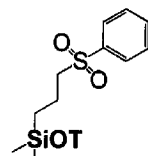
式(2-1-17)



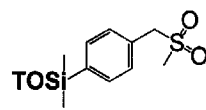
式(2-1-18)



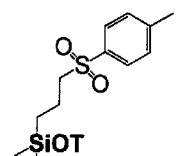
式(2-1-19)



式(2-1-20)



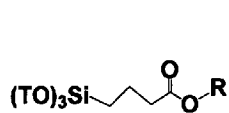
式(2-1-21)



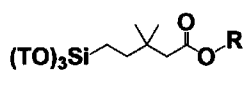
式(2-1-22)

[0039] 式(3)で示される加水分解性シランは以下に例示される。

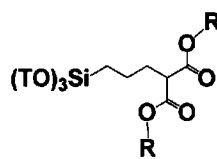
[化14]



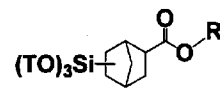
式(3-1-1)



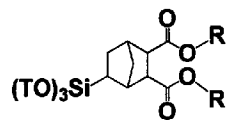
式(3-1-2)



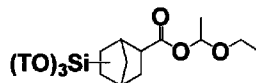
式(3-1-3)



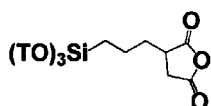
式(3-1-4)



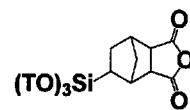
式(3-1-5)



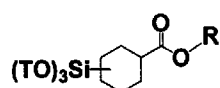
式(3-1-6)



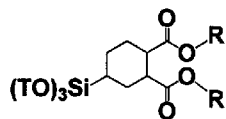
式(3-1-7)



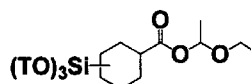
式(3-1-8)



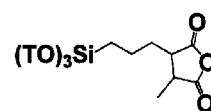
式(3-1-9)



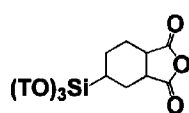
式(3-1-10)



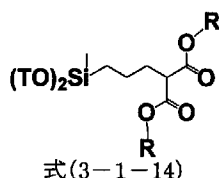
式(3-1-11)



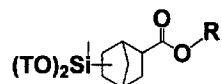
式(3-1-12)



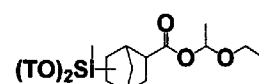
式(3-1-13)



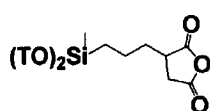
式(3-1-14)



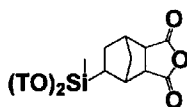
式(3-1-15)



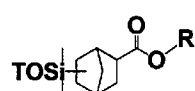
式(3-1-16)



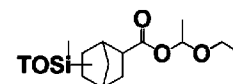
式(3-1-17)



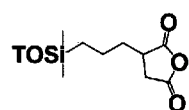
式(3-1-18)



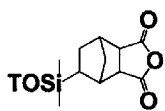
式(3-1-19)



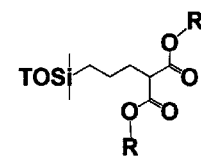
式(3-1-20)



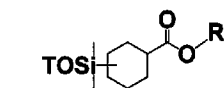
式(3-1-21)



式(3-1-22)

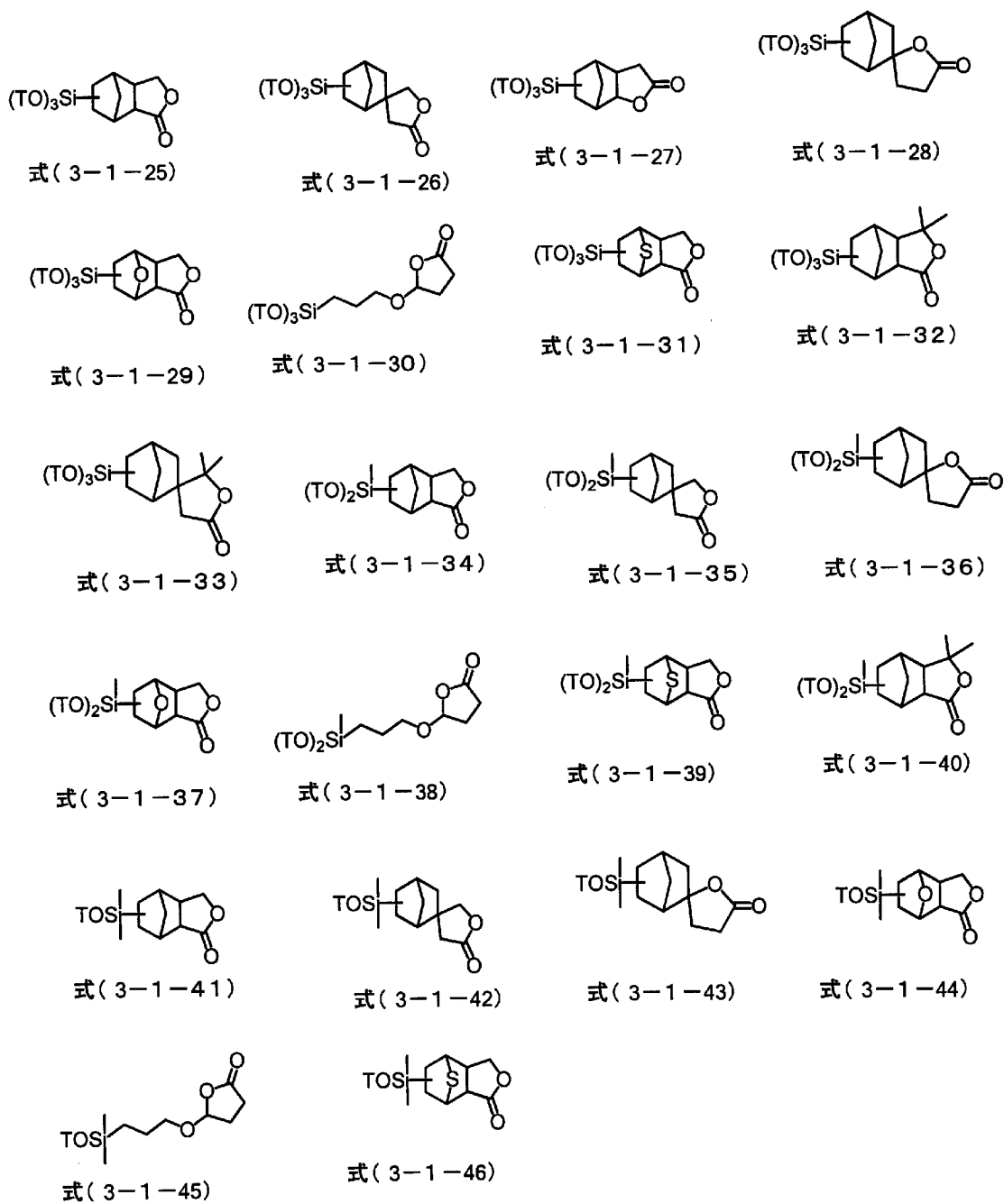


式(3-1-23)

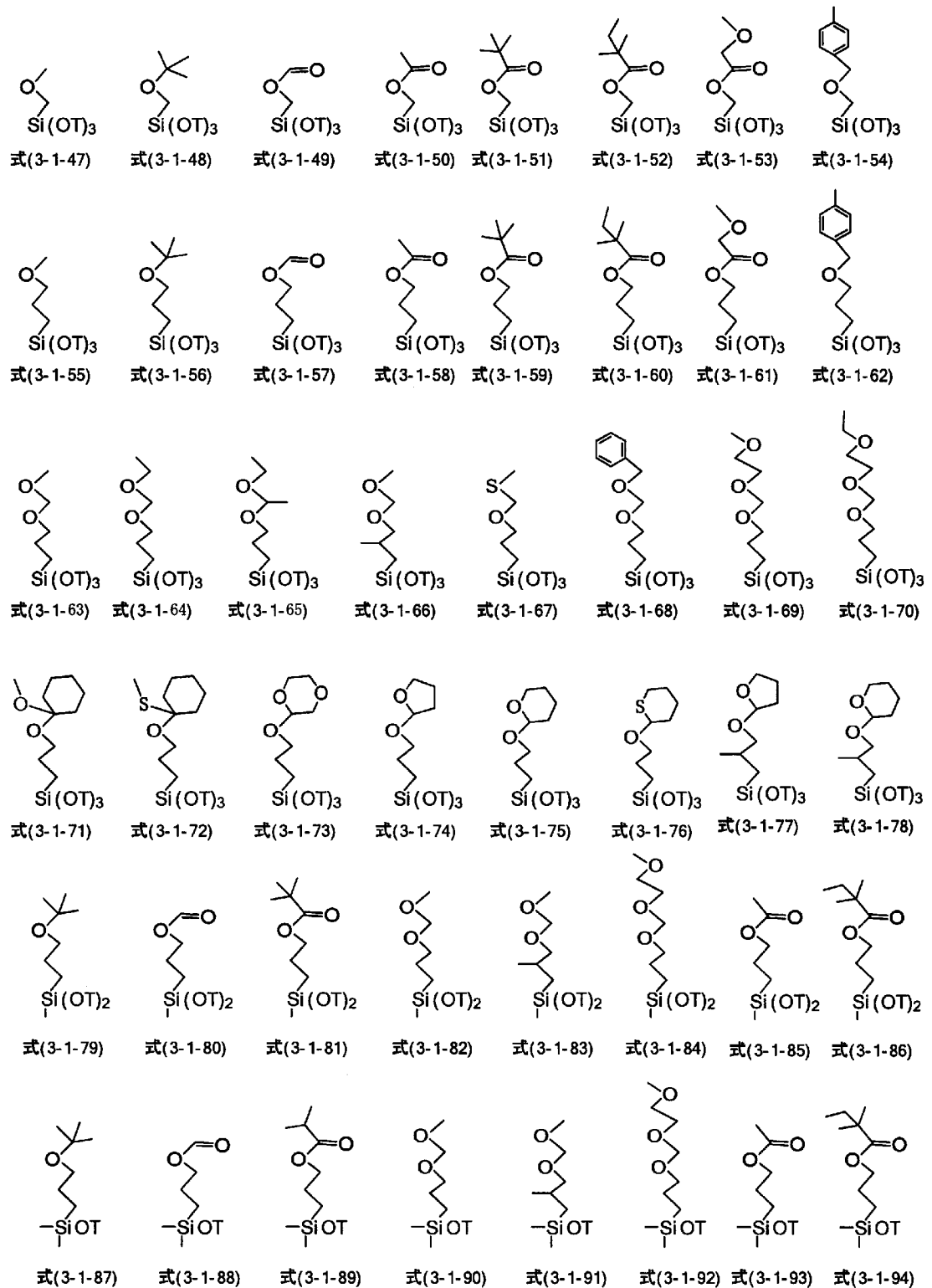


式(3-1-24)

[化15]



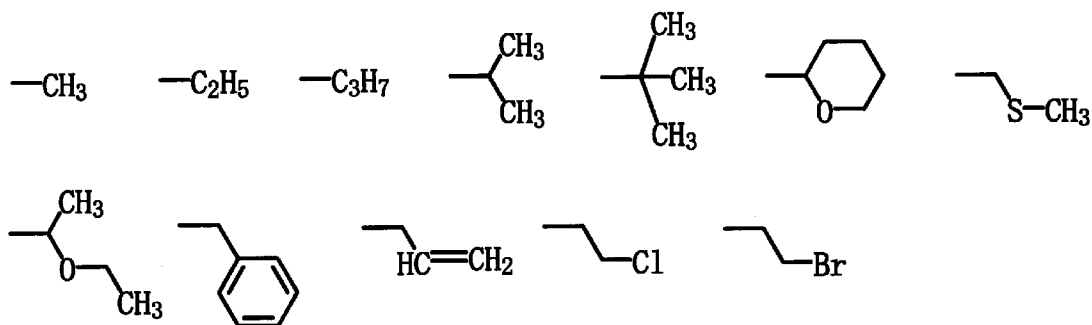
[化16]



上記式においてTはアルキル基であり、上述のアルキル基の例示が挙げられるが、例えばメチル基、エチル基が好ましい。

上記式において R は以下に例示される。

[化17]



[0040] 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加水分解性シランが、式（１）で示される加水分解性シラン、式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランとの組み合わせ、式（１）で示される加水分解性シランと式（３）で示される加水分解性シランとの組み合わせ、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランと式（３）で示される加水分解性シランの組み合わせに、更にその他の加水分解性シランとを含み、その他の加水分解性シランが式（４）及び式（５）からなる群より選ばれた少なくとも１種の有機ケイ素化合物とすることができる。

[0041] 式（１）で示される加水分解性シラン、式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランとの組み合わせ、式（１）で示される加水分解性シランと式（３）で示される加水分解性シランとの組み合わせ、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランと式（３）で示される加水分解性シランとの組み合わせからなる加水分解性シランと、その他の加水分解性シランの割合はモル比で、１：０乃至１００、又は１：０．１乃至１００、又は１：１乃至１００、又は１：１乃至５０、又は１：１乃至２０の割合で配合することができる。

[0042] シランとして加水分解性シラン、その加水分解物、又はその加水分解縮合物を含むが、これらは加水分解縮合物（ポリオルガノシロキサン）として使用することが好ましく、式（１）で示される加水分解性シラン、式（１）で

示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランとの組み合わせ、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランと式（３）で示される加水分解性シランとの組み合わせと、式（４）で示されるケイ素含有化合物との加水分解縮合物（ポリオルガノシロキサン）を用いることが好ましい。

[0043] 式（４）及び式（５）で示されるケイ素含有化合物中の R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、及び R^{13} で示されるアルキル基、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、メタクロロイル基、メルカプト基、もしくはシアノ基を有する有機基、更には加水分解性基に含まれるアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基は、上述に記載されたものを例示することができる。

[0044] 式（４）で示される加水分解性シランは、式（２）で示される加水分解性シランで例示されているフェニルシラン（例えば、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリアセトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、及びフェニルトリアセトキシシラン等）、スルホニル基含有フェニルシランを含まないが、 R^{10} のアリール基がスルホニル基以外の置換基を有するフェニル基である置換フェニルシランは含む。

[0045] 式（４）で示される加水分解性シランにおける R^{10} の定義におけるアリール基は置換アリール基が好ましく、例えば置換フェニル基が挙げられ、それらはアルコキシフェニル基又はアシルオキシフェニル基又はそれを含む有機基であり、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。そして２つの R^{10} は互いに環を形成して Si 原子に結合することもできる。

[0046] 式（４）で示されるケイ素含有化合物は例えば、テトラメトキシシラン、テトラクロロシラン、テトラアセトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ n -プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n -ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリアミロキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチル

トリベンジルオキシシラン、メチルトリフェネチルオキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプロポキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリブトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、 γ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 γ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、 δ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、 δ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチ

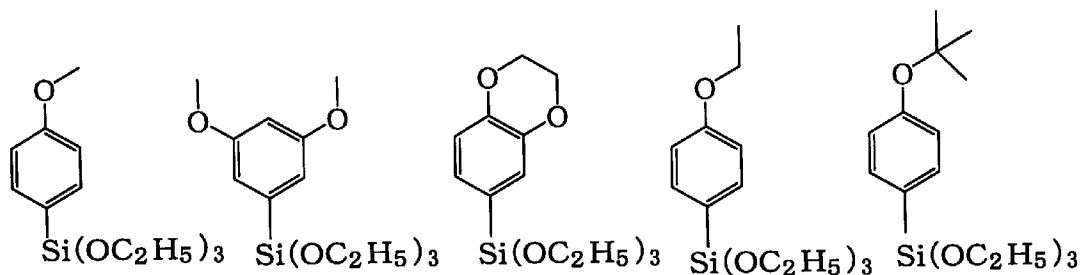
ルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルエチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メトキシフェニルトリメトキシシラン、メトキシフェニルトリエトキシシラン、メトキシフェニルトリアセトキシシラン、メトキシフェニルトリクロロシラン、メトキシベンジルトリメトキシシラン、メトキシベンジルトリエトキシシラン、メトキシベンジルトリアセトキシシラン、メトキシベンジルトリクロロシラン、メトキシフェネチルトリメトキシシラン、メトキシフェネチルトリエトキシシラン、メトキシフェネチルトリアセトキシシラン、メトキシフェネチルトリクロロシラン、エトキシフェニルトリメトキシシラン、エトキシフェニルトリエトキシシラン、エトキシフェニルトリアセトキシシラン、エトキシフェニルトリクロロシラン、エトキシベンジルトリメトキシシラン、エトキシベンジルトリエトキシシラン、エトキシベンジルトリアセトキシシラン、エトキシベンジルトリクロロシラン、イソプロポキシフェニルトリメトキシシラン、イソプロポキシフェニルトリエトキシシラン、イソプロポキシフェニルトリアセトキシシラン、イソプロポキシフェニルトリクロロシラン、イソプロポキシベンジルトリメトキシシラン、イソプロポキシベンジルトリエトキシシラン、イソプロポキシベンジルトリアセトキシシラン、イ

ソプロポキシベンジルトリクロロシラン、 t -ブトキシフェニルトリメトキシシラン、 t -ブトキシフェニルトリエトキシシラン、 t -ブトキシフェニルトリアセトキシシラン、 t -ブトキシフェニルトリクロロシラン、 t -ブトキシベンジルトリメトキシシラン、 t -ブトキシベンジルトリエトキシシラン、 t -ブトキシベンジルトリアセトキシシラン、 t -ブトキシシベンジルトリクロロシラン、メトキシナフチルトリメトキシシラン、メトキシナフチルトリエトキシシラン、メトキシナフチルトリアセトキシシラン、メトキシナフチルトリクロロシラン、エトキシナフチルトリメトキシシラン、エトキシナフチルトリエトキシシラン、エトキシナフチルトリアセトキシシラン、エトキシナフチルトリクロロシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリアセトキシシラン、3、3、3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 β -シアノエチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン等が挙げられる。

[0047] また上述した式(4)で示される加水分解性シランにおいて R^{10} の定義におけるアリール基が好ましくは置換アリール基であり、例えば置換フェニル基が挙げられ、それらはアルコキシフェニル基又はアシルオキシフェニル基又はそれを含む有機基として例示されるシランは以下に挙げられる。

[0048]

[化18]



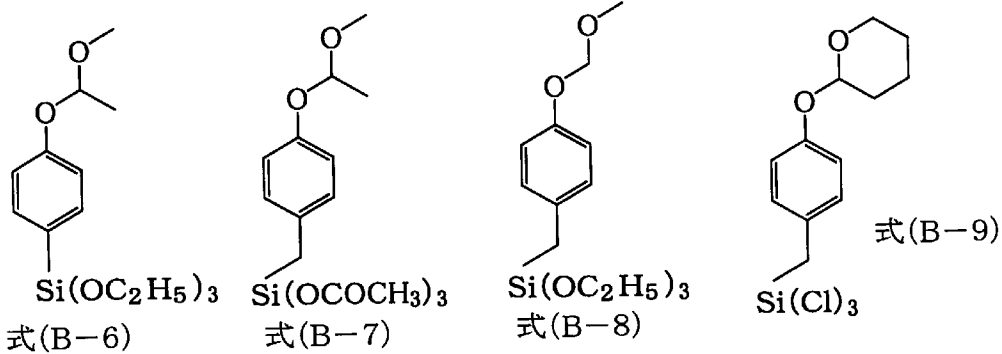
式(B-1)

式(B-2)

式(B-3)

式(B-4)

式(B-5)

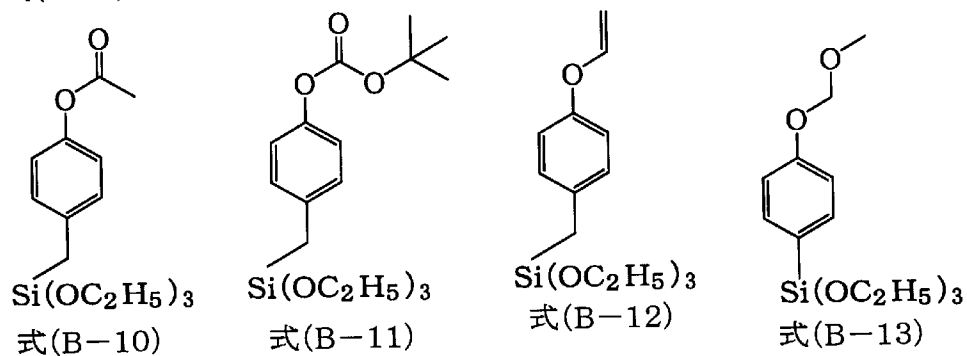


式(B-6)

式(B-7)

式(B-8)

式(B-9)

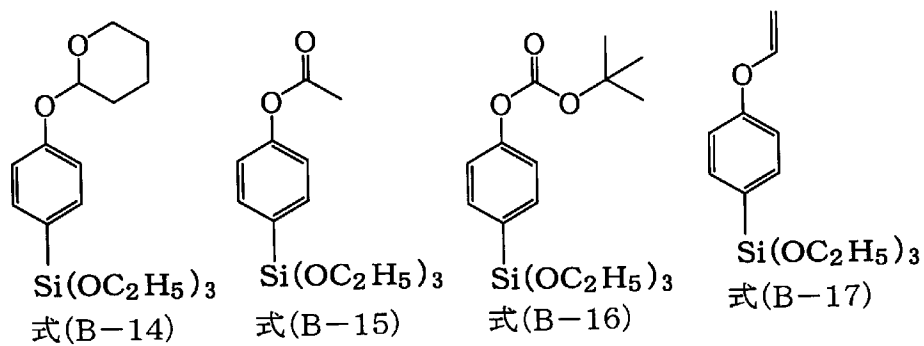


式(B-10)

式(B-11)

式(B-12)

式(B-13)



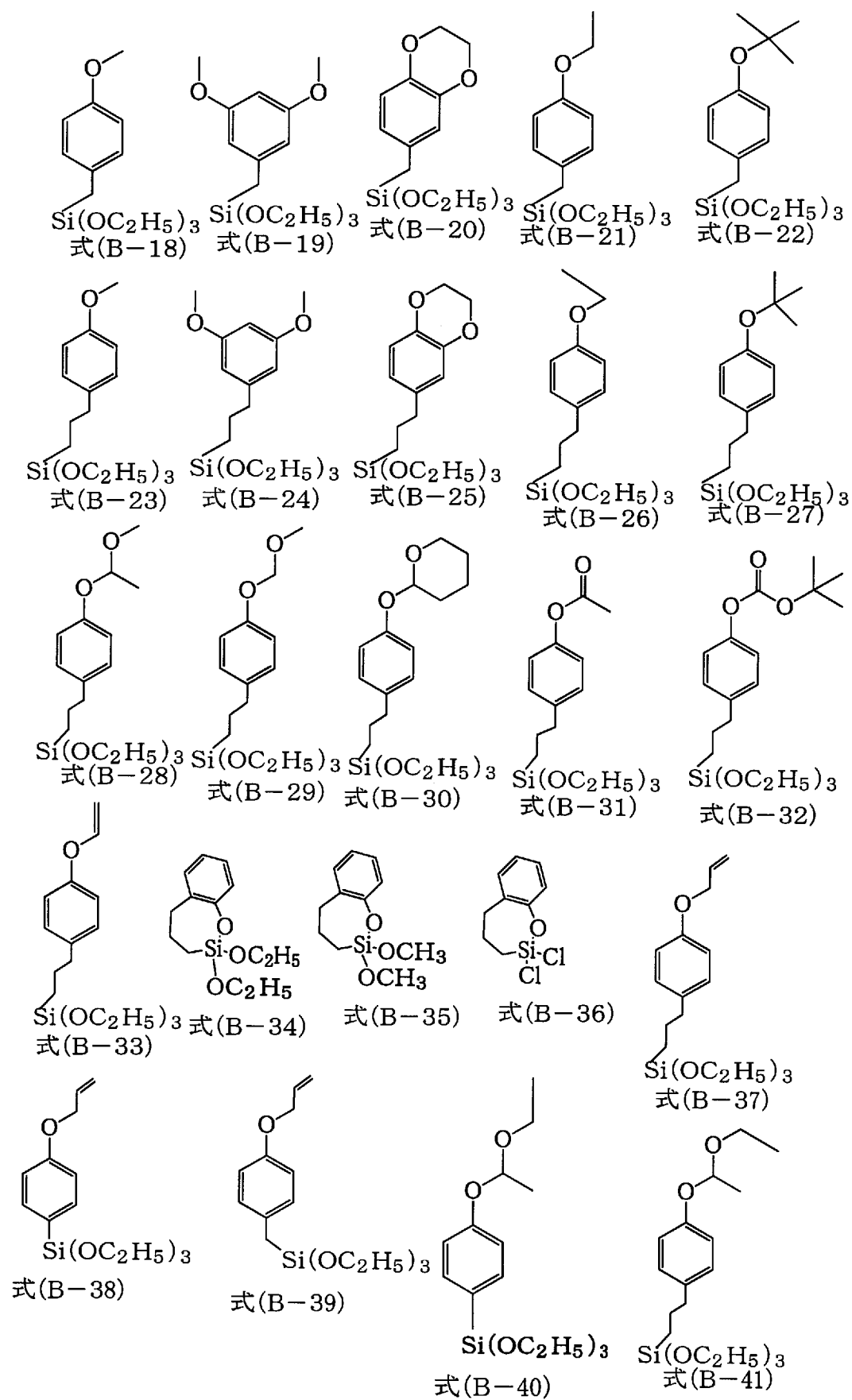
式(B-14)

式(B-15)

式(B-16)

式(B-17)

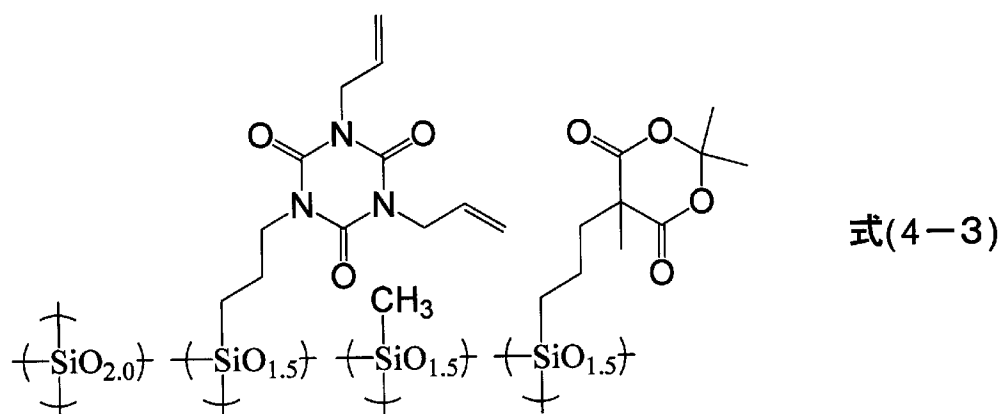
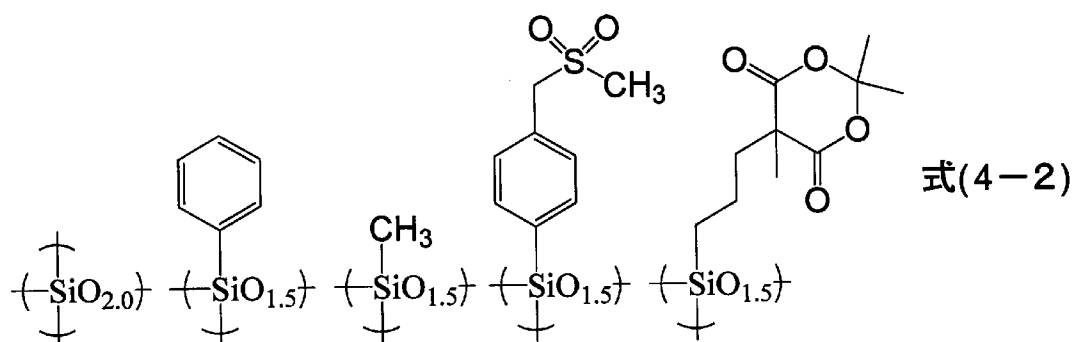
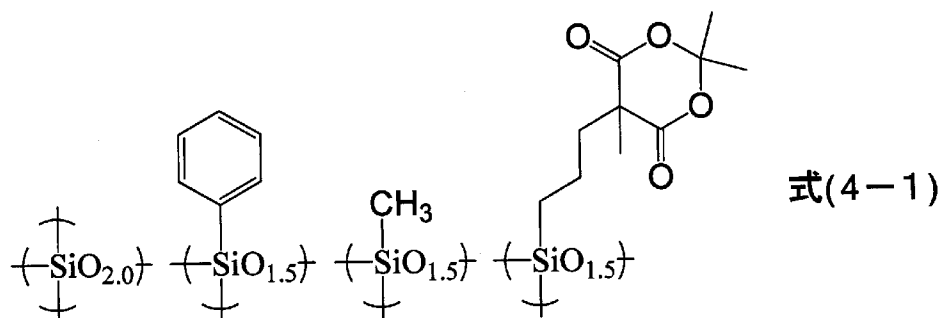
[化19]



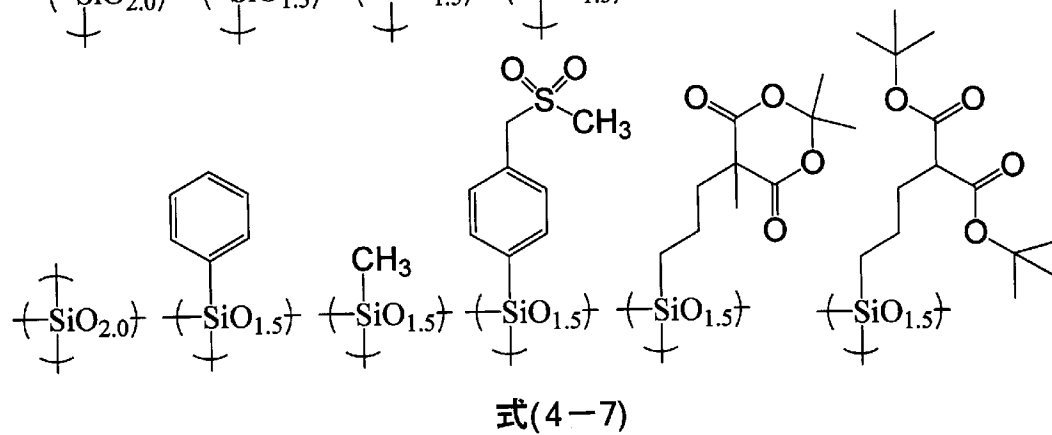
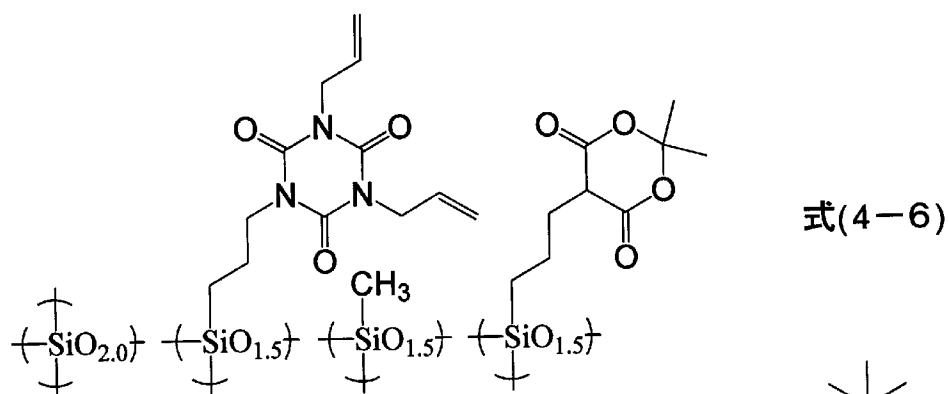
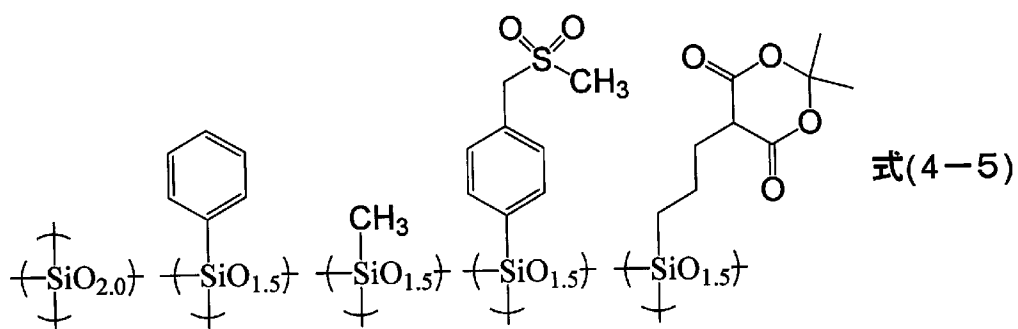
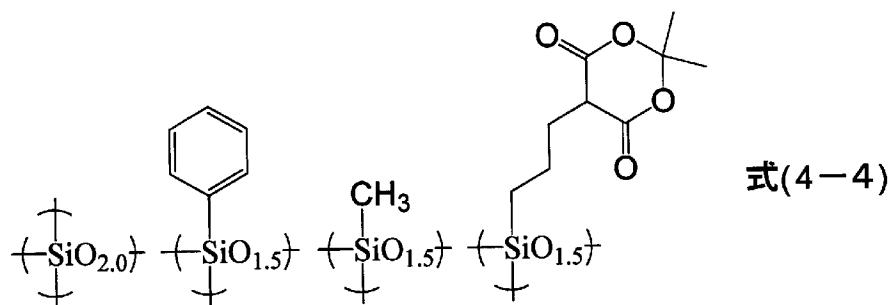
[0049] 式（５）で示されるケイ素含有化合物は例えば、メチレンビストリメトキシシラン、メチレンビストリクロロシラン、メチレンビストリアセトキシシラン、エチレンビストリエトキシシラン、エチレンビストリクロロシラン、エチレンビストリアセトキシシラン、プロピレンビストリエトキシシラン、ブチレンビストリメトキシシラン、フェニレンビストリメトキシシラン、フェニレンビストリエトキシシラン、フェニレンビスメチルジエトキシシラン、フェニレンビスメチルジメトキシシラン、ナフチレンビストリメトキシシラン、ビストリメトキシジシラン、ビストリエトキシジシラン、ビスエチルジエトキシジシラン、ビスメチルジメトキシジシラン等が挙げられる。

[0050] 本発明に用いられる加水分解縮合物の具体例としては以下に例示される。

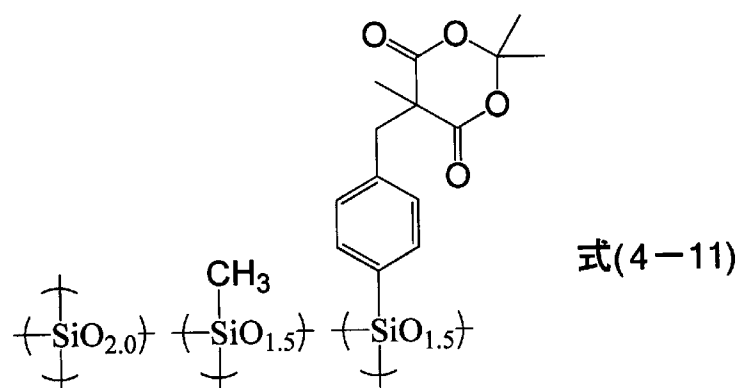
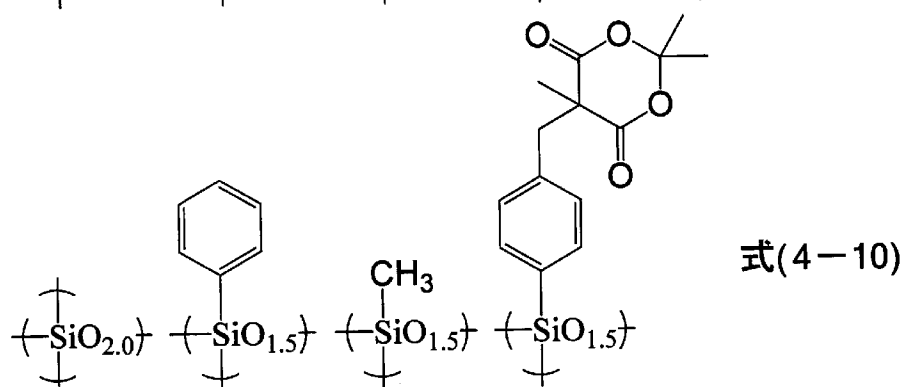
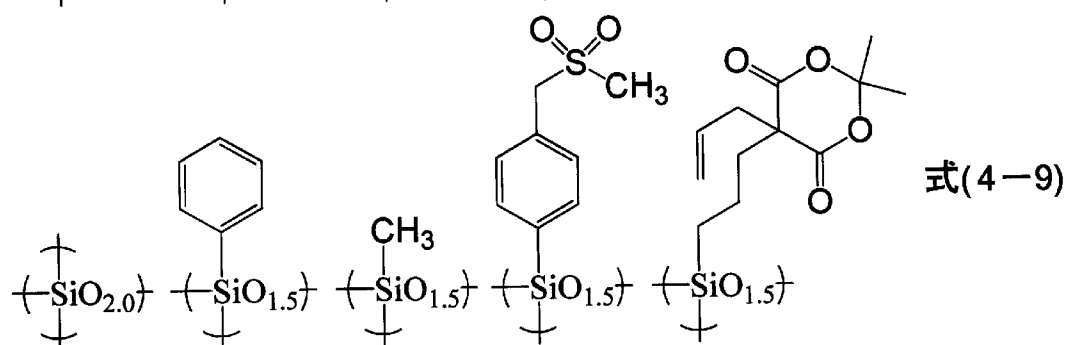
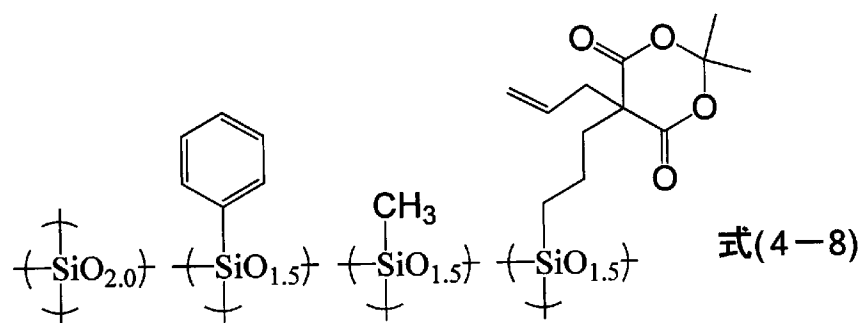
[化20]



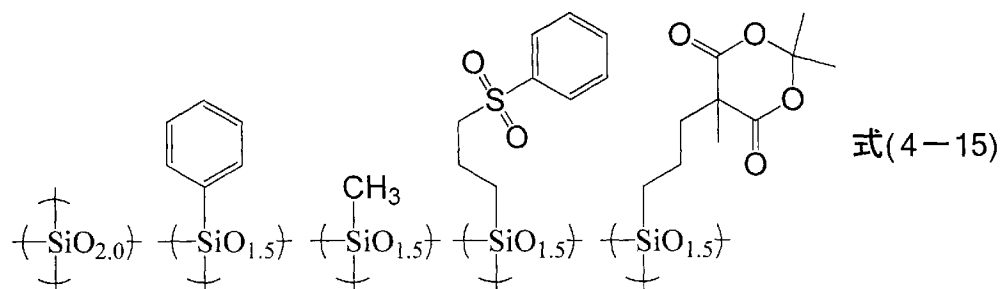
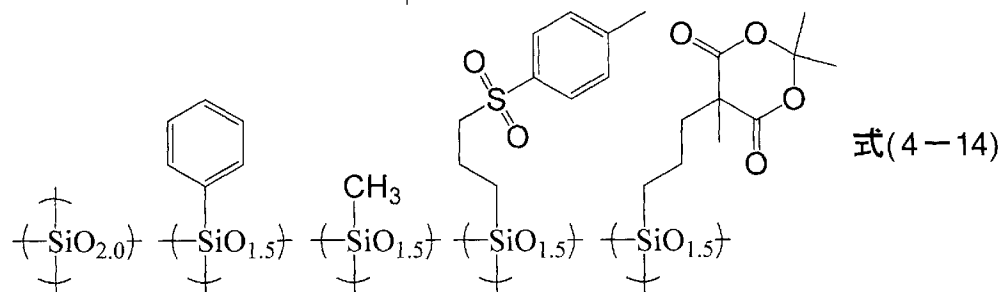
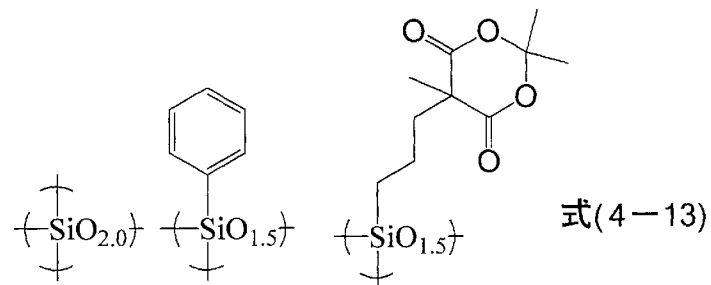
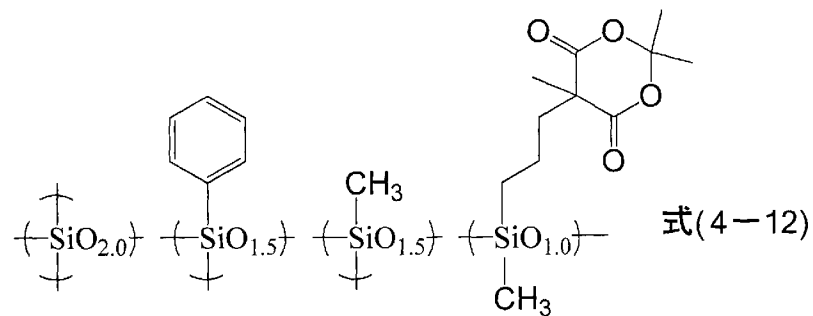
[化21]



[化22]



[化23]



[0051] 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）は、重量平均分子量 1000 乃至 1000000、又は 1000 乃至 100000 の縮合物を得ることができる。これらの分子量は 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。

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 Shodex KF803L、KF802、KF801、昭和電工製）、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1.0 ml/min、標準試料はポリスチレン（昭和電工株式会社製）を用いて行うことができる。

[0052] アルコキシシリル基、アシロキシシリル基、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乃至100モル、好ましくは1乃至10モルの水を用いる。

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

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 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、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基を挙げることができる。

[0056] 加水分解触媒としての金属キレート化合物は、例えばトリエトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーn-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーi-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーn-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーsec-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、トリーt-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）チタン、ジエトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジーン-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジイー-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジーン-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジsec-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、ジt-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）チタン、モノエトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノn-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノi-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノn-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノsec-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、モノt-ブトキシ

シ・トリス（アセチルアセトナート）チタン、テトラキス（アセチルアセトナート）チタン、トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーn-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーi-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーn-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーs e c-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、トリーt-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）チタン、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ- n-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ- i-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ- n-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ- s e c-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、ジ- t-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ- n-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ- i-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ- n-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ- s e c-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ- t-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）チタン、テトラキス（エチルアセトアセテート）チタン、モノ（アセチルアセトナート）トリス（エチルアセトアセテート）チタン、ビス（アセチルアセトナート）ビス（エチルアセトアセテート）チタン、トリス（アセチルアセトナート）モノ（エチルアセトアセテート）チタン、等のチタンキレート化合物；トリエトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリーn-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリーi-プロポキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリーn-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリーs e c-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリーt-ブトキシ・モノ（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ- n-プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ- i-

プロポキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、ジ-*t*-ブトキシ・ビス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-*n*-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-*i*-プロポキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、モノ-*t*-ブトキシ・トリス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、テトラキス（アセチルアセトナート）ジルコニウム、トリエトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-*n*-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-*i*-プロポキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリ-*t*-ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジエトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-*n*-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、ジ-*t*-ブトキシ・ビス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノエトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-*n*-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-*i*-プロポキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ-*t*-ブトキシ・トリス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、モノ（アセチルアセトナート）

ト) トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、等のジルコニウムキレート化合物; トリス (アセチルアセトナート) アルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物; などを挙げることができる。

[0057] 加水分解触媒としての有機酸は、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シユウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸等を挙げることができる。

加水分解触媒としての無機酸は、例えば塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸等を挙げることができる。

[0058] 加水分解触媒としての有機塩基は、例えばピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド等を挙げることができる。無機塩基としては、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等を挙げることができる。これら触媒の内、金属キレート化合物、有機酸、無機酸が好ましく、これらは1種あるいは2種以上を同時に使用しても良い。

[0059] 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

、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、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、フェンシ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-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、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プロピルエーテル、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、 γ -ブチロラクトン、 γ -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プロピルエーテル、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。

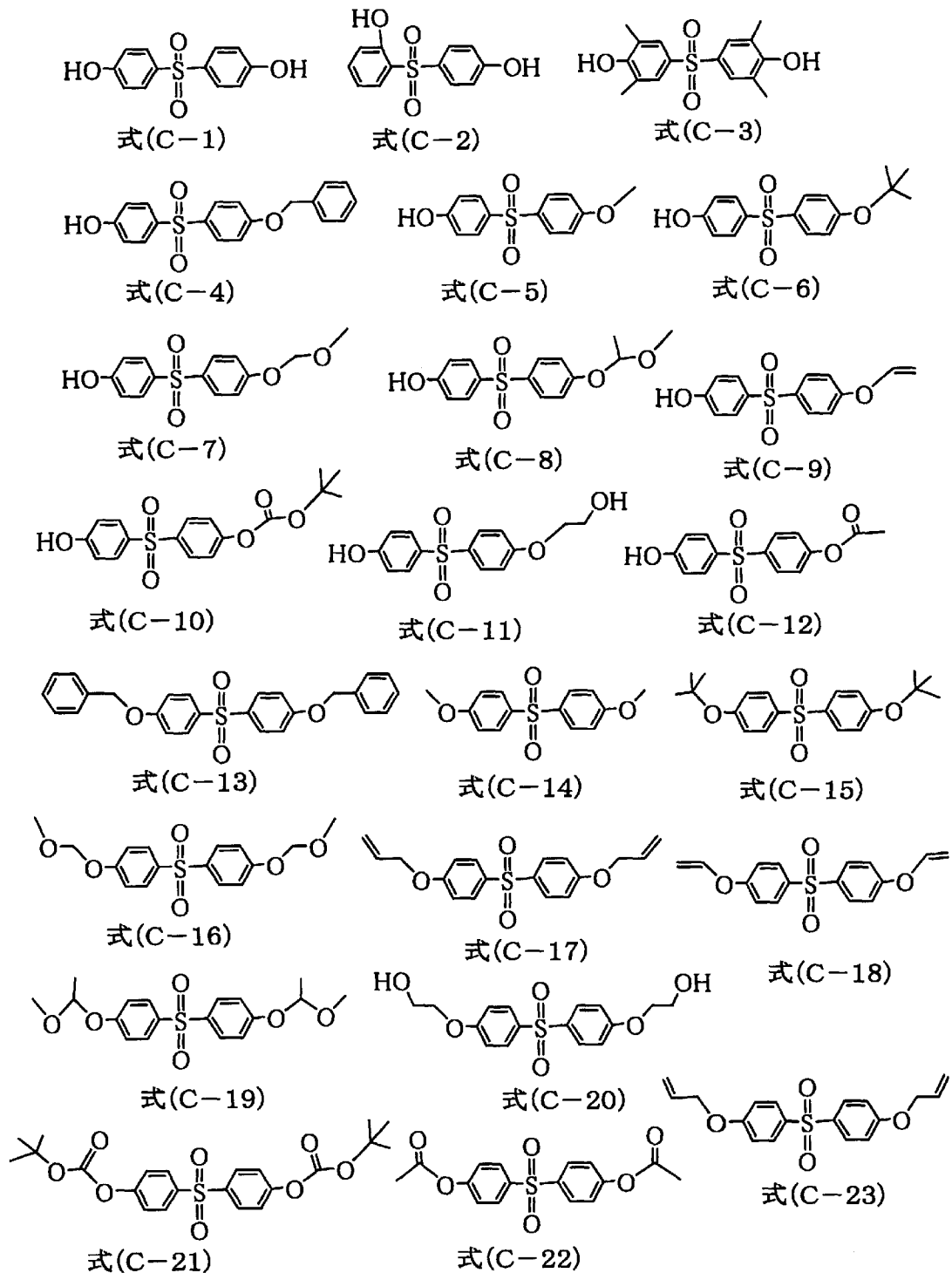
特に、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2,4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオン等のケトン系溶媒が溶液の保存安定性の点で好ましい。

[0060] 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誘導体はポリ

オルガノシロキサン 100 質量部に対して、0.01 乃至 20 質量部、または 0.01 乃至 10 質量部、または 0.01 乃至 5 質量部である。

[0061] 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。

[化24]

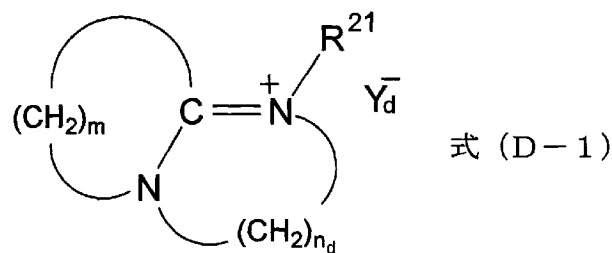


[0062] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は硬化触媒を含有することができる。硬化触媒は、加水分解縮合物からなるポリオルガノシロキサンを含有する塗布膜を加熱し硬化させる時に硬化触媒の働きをする。

[0063] 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。

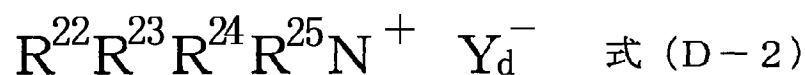
アンモニウム塩としては、式 (D-1) :

[化25]



(但し、 m は2乃至11、 n_d は2乃至3の整数を、 R^{21} はアルキル基又はアリール基を、 Y_d^- 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) :

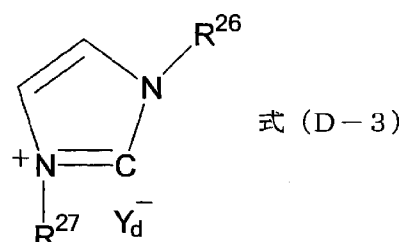
[化26]



(但し、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} はアルキル基又はアリール基を、 N は窒素原子を、 Y_d^- は陰イオンを示し、且つ R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 及び R^{25} 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) :

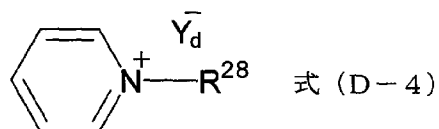
[化27]



(但し、 R^{26} 及び R^{27} はアルキル基又はアリール基を、 Y_d^- 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-4) :

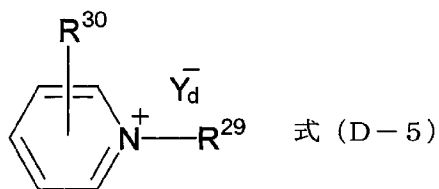
[化28]



(但し、 R^{28} はアルキル基又はアリール基を、 Y_d^- 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-5) :

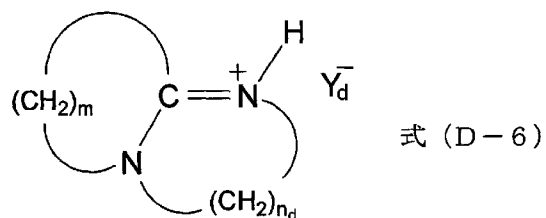
[化29]



(但し、 R^{29} 及び R^{30} はアルキル基又はアリール基を、 Y_d^- 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-6) :

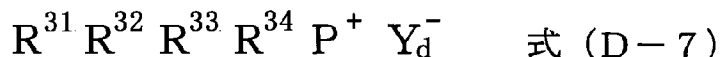
[化30]



(但し、 m は2乃至11、 n_d は2乃至3の整数を、 H は水素原子を、 Y_d^- は陰イオンを示す)で示される構造を有する第3級アンモニウム塩が挙げられる。

[0064] また、ホスホニウム塩としては、式(D-7) :

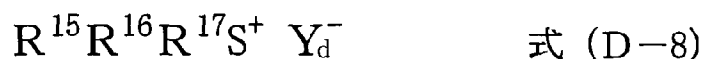
[化31]



(但し、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、及び R^{34} はアルキル基又はアリール基を、 P はリン原子を、 Y_d^- は陰イオンを示し、且つ R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、及び R^{34} 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挙げられる。

[0065] また、スルホニウム塩としては、式 (D-8) :

[化32]



(但し、 R^{15} 、 R^{16} 、及び R^{17} はアルキル基又はアリール基を、 S は硫黄原子を、 Y_d^- は陰イオンを示し、且つ R^{15} 、 R^{16} 、及び R^{17} 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挙げられる。

[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_d 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、ジシクロペンタジエニル基等が挙げられる。また陰イオン (Y_d^-) は、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (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 ($-SO_3^-$)、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、 $R^{22} R^{23} R^{24} R^{25} N^+ Y_d^-$ 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_d^-) は、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (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 ($-SO_3^-$)、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。

[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} は炭素数 1 乃至 18 のアルキル基又はアリール基であり、 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_d^-) は、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (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 ($-SO_3^-$)、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。

[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} は炭素数 1 乃至 18、好ましくは炭素数 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_d^-) は、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (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 ($-SO_3^-$)、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、 R^{29} は炭素数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。 R^{30} は炭素数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 R^{30} はメチル基である。陰イオン (Y_d^-) は、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (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 ($-SO_3^-$)、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ブロマイド、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_d は2乃至3の整数を示す。また陰イオン (Y_d^-) は、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (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 ($-SO_3^-$)、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_d^-) は ($HCOO^-$) であり、酢酸を使用した場合は、陰イオン (Y_d^-) は (CH_3COO^-) である。またフェノールを使用した場合は、

陰イオン (Y_d^-) は ($C_6H_5O^-$) である。

[0072] 上記の式 (D-7) で示される化合物は、 $R^{31}R^{32}R^{33}R^{34}P+Y_d^-$ の構造を有する第4級ホスホニウム塩である。 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、及び R^{34} は炭素数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 R^{31} 乃至 R^{34} の4つの置換基の中で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_d^-) は、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (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 ($-SO_3^-$)、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、ハロゲン化トリフェニルベンジルホスホニウム、ハロゲン化テトラフェニルホスホニウム、ハロゲン化トリトリルモノアリールホスホニウム、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、 $R^{15}R^{16}R^{17}S^+Y_d^-$ の構造を有する第3級スルホニウム塩である。 R^{15} 、 R^{16} 、及び R^{17} は炭素数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 R^{15} 乃至 R^{17} の4つの置換基の中で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_d^-) は、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオン (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 ($-SO_3^-$)、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テトラ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テトラアルキルホスフォ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が挙げられる。特に、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を好ましく用いることができる。

[0075] 硬化触媒はポリオルガノシロキサン 100 質量部に対して、0.01 乃至 10 質量部、または 0.01 乃至 5 質量部、または 0.01 乃至 3 質量部である。

[0076] 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用いた加水分解触媒や水を同時に除去することができる。また、加水分解に用いた酸や塩基触媒を中和やイオン交換により取り除くことができる。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。

[0077] 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。加える有機酸は縮合物（ポリオルガノシロキサン）100 質量部に対して 0.1 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 乃至 20 質量部とすることができる。

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 乃至 20 質量部とすることができる。

[0078] 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。

- [0079] 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チング速度（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る。
- [0080] 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る。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る。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る。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。
- [0081] そのような有機ポリマー化合物としては、例えば、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、スチレン、ヒドロキシスチレン、ベンジルビニルエーテル及びN-フェニルマレイミド等の付加重合性モノマーをその構造単位として含む付加重合ポリマーや、フェノールノボラック及びナフトールノボラック等の縮重合ポリマーが挙げられる。
- [0082] 有機ポリマー化合物として付加重合ポリマーが使用される場合、そのポリマー化合物は単独重合体でもよく共重合体であってもよい。付加重合ポリマーの製造には付加重合性モノマーが使用される。そのような付加重合性モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、アクリルアミド化合物、メタクリルアミド化合物、ビニル化合物、スチレン化合物、マレイミド化合物、マレイン酸無水物、アクリロニトリル等が挙げられる。
- [0083] アクリル酸エステル化合物としては、メチルアクリレート、エチルアクリレ

ート、ノルマルヘキシルアクリレート、イソプロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2,2-トリクロロエチルアクリレート、2-ブロモエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、5-アクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラクトン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン及びグリシジルアクリレート等が挙げられる。

[0084] メタクリル酸エステル化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ノルマルヘキシルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、2,2,2-トリクロロエチルメタクリレート、2-ブロモエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、5-メタクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラクトン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、グリシジルメタクリレート、2-フェニルエチルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート及びブロモフェニルメタクリレート等が挙げられる。

[0085] アクリルアミド化合物としては、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド及びN-アントリルアクリルアミド等が挙げられる。

- [0086] メタクリルアミド化合物、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド及びN-アントリルアクリルアミド等が挙げられる。
- [0087] ビニル化合物としては、ビニルアルコール、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ビニル酢酸、ビニルトリメトキシシラン、2-クロロエチルビニルエーテル、2-メトキシエチルビニルエーテル、ビニルナフタレン及びビニルアントラセン等が挙げられる。
- [0088] スチレン化合物としては、スチレン、ヒドロキシスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、メトキシスチレン、シアノスチレン及びアセチルスチレン等が挙げられる。
- [0089] マレイミド化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド及びN-ヒドロキシエチルマレイミド等が挙げられる。
- [0090] ポリマーとして縮重合ポリマーが使用される場合、そのようなポリマーとしては、例えば、グリコール化合物とジカルボン酸化合物との縮重合ポリマーが挙げられる。グリコール化合物としてはジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ブチレングリコール等が挙げられる。ジカルボン酸化合物としては、コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸、無水マレイン酸等が挙げられる。また、例えば、ポリピロメリットイミド、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリアミド、ポリイミドが挙げられる。
- [0091] 有機ポリマー化合物にヒドロキシル基が含有されている場合は、このヒドロキシル基はポリオルガノシロキサンと架橋反応を形成することができる。
- [0092] 有機ポリマー化合物としては、重量平均分子量が、例えば1000乃至100000であり、または3000乃至300000であり、または5000乃至200000であり、または10000乃至100000であるポリ

マー化合物を使用することができる。

有機ポリマー化合物は一種のみを使用することができ、または二種以上を組み合わせて使用することができる。

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、縮合物（ポリオルガノシロキサン）100質量部に対して、1乃至200質量部、または5乃至100質量部、または10乃至50質量部、または20乃至30質量部である。

[0093] 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。

[0094] 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。

[0095] 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ェート、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ンスルホネート、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。

[0096] 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。

[0097] 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。

[0098] 光酸発生剤は一種のみを使用することができ、または二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0099] 光酸発生剤が使用される場合、その割合としては、縮合物(ポリオルガノシロキサン) 100質量部に対して、0.01乃至5質量部、または0.1乃至3質量部、または0.5乃至1質量部である。

[0100] 界面活性剤は、本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。

[0101] 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フエノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフ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ブロッコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソ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EF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製）、商品名メガファックF171、F173、R-08、R-30（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、商品名アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（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ーKP341（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、縮合物（ポリオルガノシロキサン）100質量部に対して0.0001乃至5質量部、または0.001乃至1質量部、または0.01乃至0.5質量部である。

[0102] 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。

[0103] 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、シクロヘキサノン、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プロピルエーテル、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、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モノメチルエーテル、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プロピルエーテル、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、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-メチルー3-メトキシブチルアセテート、3-メチルー3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチルー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、シクロヘキサノン、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-メチルー2-ペンタノール、及びγ-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。

[0104] 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。

[0105] 本発明のレジスト下層膜形成組成物を使用して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、フォトリソ、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。

[0106] 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、上層の膜よりもエッチング速度が高くなければパターン転写ができない。そして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。

[0107] 従って、例えばレジストパターンが形成され、その下層に存在している本発明の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、そのレジスト下層膜に転写されたパターンでハ

ロゲン含有ガスを用いて基板加工を行う。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で、ハロゲン含有ガスを用いて基板加工を行う。

[0108] 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- ϵ 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、10乃至1000nmであり、または20乃至500nmであり、または50乃至300nmであり、または100乃至200nmである。

[0109] 次に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50乃至10000nmであり、または100乃至2000nmであり、または200乃至1000nmである。

[0110] 本発明では基板上に有機下層膜を成膜した後、この上に本発明の組成物により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発明のレジスト下層膜に加工が可能であり、また本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。

[0111] 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増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増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増幅型フォトレジストなどがある。例えば、シプレー社製商品名APEX-E、住友化学工業（株）製商品名PAR710、及び信越化学工業（株）製商品名SEPR430等が挙げられる。また、例えば、Proc. SPIE, Vol. 3999, 330-334 (2000)、Proc. SPIE, Vol. 3999, 357-364 (2000)、やProc. SPIE, Vol. 3999, 365-374 (2000)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。

[0112] 次に、所定のマスクを通して露光が行なわれる。露光には、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）及びF2エキシマレーザー（波長157nm）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）を行なうこともできる。露光後加熱は、加熱温度70℃乃至150℃、加熱時間0.3乃至10分間から適宜、選択された条件で行われる。

[0113] 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

イー用レジスト、又はEUV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増幅型レジスト、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増幅型レジスト、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増幅型レジスト、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増幅型レジスト、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増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。

また、EUV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。

[0114] 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。

[0115] 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50℃、時間10乃至600秒から適宜選択される。

[0116] 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。

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、ジエチレングリコールモノエ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-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、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、エチルー３－メトキシプロピオネート、エチルー３－エトキシプロピオネート、プロピルー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乃至６００秒から適宜選択される。

[0117] 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。

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）をドライエッチングによって取り除き、半導体基板を露出させる。

[0118] 本発明のレジスト下層膜のドライエッチングには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、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チ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チングでは、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チ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うことが可能となる。レジスト下層膜のドライエッチ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（ 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。

[0119] 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チ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チングでは除去されにくいからである。

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ライエッチングによって行なわれることが好ましい。

[0120] 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（ CHF_2 ）等が挙げられる。

[0121] 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、コーター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。

[0122] 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、その上に本発明の下層膜を形成することもできる。

[0123] 本発明のレジスト下層膜形成組成物より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、本発明の下層膜は、基板とフォトレジストとの相互作用の防止するための層、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リソ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。

[0124] また、レジスト下層膜形成組成物より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。

[0125] 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。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、プロセスはフォトリソ用下層膜と同様に行うことができる。

[0126] さらにまた、本発明は式（A）で示される新規なシラン化合物にも関する。式（A）中、R¹は式（A-1）、式（A-2）、又は式（A-3）で示される基を含む有機基であり、また、式（A-1）、式（A-2）、式（A-3）で示される基中で、T¹はアルキレン基、環状アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、イオウ原子、酸素原子、オキシカルボニル基、アミド基、2級アミノ基、又はそれらの組み合わせであり、T⁵はアルキリジン基、イオウ原子、アミド基、3級アミノ基、又はそれらの組み合わせであり、T⁸はアルカントリイル基、イオウ原子、アミド基、3級アミノ基、又はそれらの組み合わせであり、T²、T³、T⁴、T⁶、T⁷、T⁹及びT¹⁰はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、又はアルキレン基を介していても良い加水分解性シリル基であり、T¹¹はアルキレン基であり、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

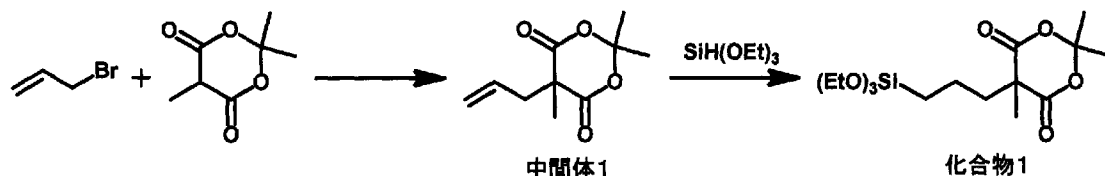
エポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つ Si-C 結合によりケイ素原子と結合しているものである。R³はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示す。a_aは1の整数を示し、b_aは0又は1の整数を示し、a_a+b_aは1又は2の整数を示す。

[0127] 上記アルキレン基、環状アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、イオウ原子、酸素原子、オキシカルボニル基、アミド基、2級アミノ基、3級アミノ基、アルキリジン基、アルカントリイル基、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、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基は上述の例示を挙げることができる。

実施例

[0128] (化合物1の合成)

[化33]



マグネチックスターラーを付けた200mlの4つ口フラスコに、20.00gの2,2,5-トリメチルー1,3-ジオキサノン、26.22gの炭酸カリウム、200.00gのジメチルホルムアミドを入れ、15.30gのアリルブロマイドを室温にて滴下し、室温にて終夜反応を行った。その後、酢酸エチル、水を用いて抽出操作をし、有機層を硫酸マグネシウムにて乾燥後、エバポレーターにて濃縮乾燥を行った。粗組成物を減圧蒸留により精製を行い、中間体1を得た。

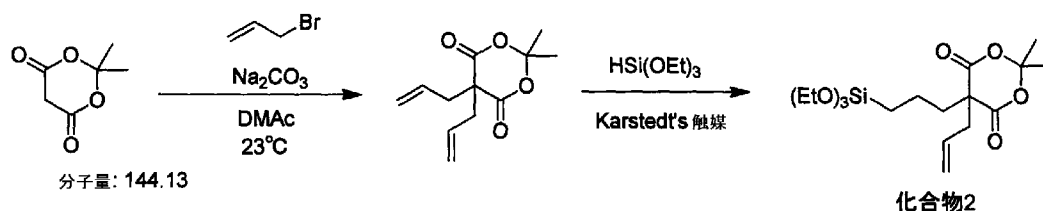
¹H-NMR (500MHz) in DMSO-d₆: 1.55 ppm (s, 3H)、1.67 ppm (s, 3H)、1.71 ppm (s, 3H)、2.64 ppm (d, 2H)、5.10~5.16 ppm (m, 2H)、5.56~5.62 ppm (m, 1H)

マグネチックスターラーを付けた200mlの4つ口フラスコに、12.00gの中間体1、2.31gのKarstedt's触媒溶液（白金（0）-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の2wt%キシレン溶液）、90gのトルエンを入れ、10.94gのトリエトキシシランを10分かけて滴下した。室温にて5時間攪拌後、反応液を濃縮乾燥し、得られた粗生成物を減圧蒸留にて精製を行い、化合物1を得た。化合物1のNMRスペクトルを図1に示した。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz) in $\text{DMSO}-d_6$: 0.53 ppm (t, 2H)、1.13 ppm (t, 6H)、1.21 ppm (quint, 2H)、1.52 ppm (s, 3H)、1.69 ppm (s, 3H)、1.71 ppm (s, 3H)、1.93 ppm (t, 2H)、3.72 ppm (q, 6H)

[0129] (化合物2の合成)

[化34]



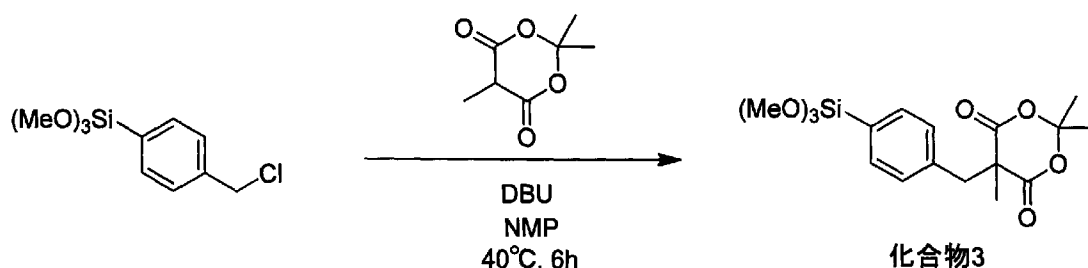
ナスフラスコに、10.0gの2,2-ジメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオン、17.6gのアリルブロミド、15.4gの炭酸ナトリウム、40.0gのジメチルアセトアミドを入れ、23℃で攪拌した。その後、抽出および濃縮を行い、11.4gのトリエトキシシラン、1.0gのKarstedt's触媒（2%、Xylene溶液）、40.0gのトルエンを添加し、ヒドロシリル化を行うことにより、粗生成物を得た。粗生成物を、減圧蒸留することで、目的物である化合物2を得た。化合物2のNMRスペクトルを図2に示した。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz、 $\text{DMSO}-d_6$): 0.55 ppm (t, 2H)、1.13 ppm (t, 9H)、1.28 ppm (m, 2H)、1.66

ppm (s、3H)、1.67 ppm (s、3H)、1.96 ppm (m、2H)、2.65 ppm (d、2H)、3.72 ppm (q、6H)、5.13–5.18 ppm (m、2H)、5.63–5.67 ppm (m、1H)

[0130] (化合物3の合成)

[化35]

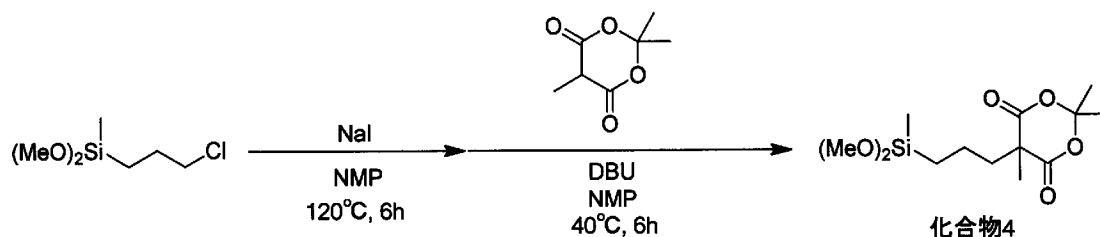


100 ml ナスフラスコに、10.00 g (0.0405 mol) の (p-クロロメチル) フェニルトリメトキシシラン、1.0 g の N-メチルピロリドンを入れ、40℃ に加熱した。そこへ、7.69 g (0.0486 mol) の 2,2,5-トリメチル-1,3-ジオキサン-4,6-ジオンと 7.40 g (0.0486 mol) の 1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデカ-7-エン)、19.0 g の N-メチルピロリドン を混合した溶液を滴下し、6 時間反応させた。反応液は、トルエン、水にて分液を行った後、エバポレーターにてトルエンを除去することで、粗生成物を得た。粗生成物を、減圧蒸留、再結晶することで、目的物である化合物 3 を得た。化合物 3 の NMR スペクトルを図 3 に示した。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz、DMSO- d_6) : 0.93 ppm (s、3H)、1.59 ppm (s、3H)、1.67 ppm (s、3H)、3.24 ppm (s、2H)、3.49 ppm (s、9H)、7.11 (d、2H)、7.51 ppm (d、2H)

[0131] (化合物4の合成)

[化36]



100 ml ナスフラスコに、10.00 g (0.0547 mol) の3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、9.84 g (0.0657 mol) のNaI、1.0 g のN-メチルピロリドンを入れ、120℃で6時間加熱した。温度を40℃に下げた後、10.36 g (0.0657 mol) の2,2,5-トリメチル-1,3-ジオキササン-4,6-ジオンと10.00 g (0.0657 mol) の1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン)、19.0 g のN-メチルピロリドンを混合した溶液を滴下し、6時間反応させた。反応液は、トルエン、水にて分液を行った後、エバポレーターにてトルエンを除去することで、粗生成物を得た。粗生成物を、減圧蒸留、再結晶することで、目的物である化合物4を得た。化合物4のNMRスペクトルを図4に示した。

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz、DMSO- d_6) : 0.02 ppm (s、3H)、0.54 ppm (t、2H)、1.19 ppm (m、2H)、1.52 ppm (s、3H)、1.69 ppm (s、3H)、1.71 ppm (s、3H)、1.91 ppm (m、2H)、3.34 ppm (s、6H)

[0132] (合成例1)

14.76 g (全シラン中に70 mol%) のテトラエトキシシラン、2.71 g (全シラン中に15 mol%) のメチルトリエトキシシラン、2.01 g (全シラン中に10 mol%) のフェニルトリメトキシシラン、1.83 g (全シラン中に5 mol%) の化合物1、31.95 g のアセトンを100 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撹拌しながら0.01 mol/l の塩酸6.75 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分

反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液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 21 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 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（式（4-1）に相当）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 1500 であった。

[0133] （合成例 2）

15.29 g（全シラン中に 75 mol%）のテトラエトキシシラン、1.22 g（全シラン中に 7 mol%）のメチルトリエトキシシラン、1.36 g（全シラン中に 7 mol%）のフェニルトリメトキシシラン、1.71 g（全シラン中に 6 mol%）のメチルスルホニルメチルフェニルトリメトキシシラン、1.77 g（全シラン中に 5 mol%）の化合物 1、32.03 g のアセトンを 100 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 mol/l の塩酸 6.61 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液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 21 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 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（式（4-2）に相当）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 1500 であった。

[0134] (合成例3)

15.29 g (全シラン中に70mol%) のテトラエトキシシラン、4.49 g (全シラン中に24mol%) のメチルトリエトキシシラン、1.04 g (全シラン中に5mol%) のフェニルトリメトキシシラン、0.38 g (全シラン中に1mol%) の化合物1、31.80 g のアセトンを100 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 mol/l の塩酸6.99 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液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21 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15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（式（4-1）に相当）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 1500であった。

[0135] (合成例4)

15.53 g (全シラン中に75mol%) のテトラエトキシシラン、3.37 g (全シラン中に19mol%) のメチルトリエトキシシラン、2.06 g (全シラン中に5mol%) の3-（トリエトキシシリルプロピル）ジアルリイソシアヌレート、0.36 g (全シラン中に1mol%) の化合物1、31.97 g のアセトンを100 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 mol/l の塩酸6.72 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液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21 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して

加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15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（式（4-3）に相当）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 1600であった。

[0136]（合成例5）

15.19 g（全シラン中に75mol%）のテトラエトキシシラン、1.21 g（全シラン中に7mol%）のメチルトリエトキシシラン、1.35 g（全シラン中に7mol%）のフェニルトリメトキシシラン、1.70 g（全シラン中に6mol%）のメチルスルホニルメチルフェニルトリメトキシシラン、1.23 g（全シラン中に3mol%）のジ-tert-ブチル2-（3-トリエトキシシリル）プロピル）マロネート、0.70 g（全シラン中に2mol%）の化合物1、32.06 gのアセトンを100ml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0.01mol/lの塩酸6.57 gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液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21 gを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15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（式（4-7）に相当）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 1500であった。

[0137]（合成例6）

15.60 g (全シラン中に75 mol%) のテトラエトキシシラン、1.78 g (全シラン中に10 mol%) のメチルトリエトキシシラン、1.98 g (全シラン中に10 mol%) のフェニルトリメトキシシラン、1.94 g (全シラン中に5 mol%) の化合物2、31.95 g のアセトンを100 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 mol/l の塩酸6.74 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液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21 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15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（式（4-8）に相当）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 1500であった。

[0138] （合成例7）

15.48 g (全シラン中に75 mol%) のテトラエトキシシラン、1.77 g (全シラン中に10 mol%) のメチルトリエトキシシラン、1.57 g (全シラン中に8 mol%) のフェニルトリメトキシシラン、0.58 g (全シラン中に2 mol%) のメチルスルホニルメチルフェニルトリメトキシシラン、1.93 g (全シラン中に5 mol%) の化合物2、31.98 g のアセトンを100 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 mol/l の塩酸6.70 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液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21 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合

物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 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（式（4-9）に相当）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 1500 であった。

[0139]（合成例 8）

15.73 g（全シラン中に 75 mol%）のテトラエトキシシラン、2.69 g（全シラン中に 15 mol%）のメチルトリエトキシシラン、1.00 g（全シラン中に 5 mol%）のフェニルトリメトキシシラン、1.85 g（全シラン中に 5 mol%）の化合物 3、31.92 g のアセトンを 1000 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 mol/l の塩酸 6.80 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液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 21 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 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（式（4-10）に相当）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 1500 であった。

[0140]（合成例 9）

15.80 g（全シラン中に 75 mol%）のテトラエトキシシラン、3.61 g（全シラン中に 20 mol%）のメチルトリエトキシシラン、1.86 g（全シラン中に 5 mol%）の化合物 3、31.90 g のアセトンを 1

00 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 mol/l の塩酸 6.83 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液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 21 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 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（式（4-11）に相当）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 1500 であった。

[0141]（合成例 10）

15.90 g（全シラン中に 75 mol%）のテトラエトキシシラン、1.81 g（全シラン中に 10 mol%）のメチルトリエトキシシラン、2.02 g（全シラン中に 10 mol%）のフェニルトリメトキシシラン、1.55 g（全シラン中に 5 mol%）の化合物 4、31.93 g のアセトンを 100 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 mol/l の塩酸 6.79 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液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 21 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 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（式（4-12）に相当）の GPC による

重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 1 5 0 0であった。

[0142] (合成例 1 1)

1 6 . 0 6 g (全シラン中に9 0 m o l %) のテトラエトキシシラン、0 . 8 5 g (全シラン中に5 m o l %) のフェニルトリメトキシシラン、1 . 5 5 g (全シラン中に5 m o l %) の化合物1、2 7 . 6 9 g のメタノールを1 0 0 m l 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7 0 %硝酸0 . 0 1 g、超純水1 3 . 8 5 gを混合溶液に滴下した。添加後、4 0 °Cに調整されたオイルバスにフラスコを移し、1 2時間反応させた。その後、反応溶液にプロピレングリコールモノエチルエーテル7 0 gを加え、反応副生物であるメタノール、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)のプロピレングリコールモノエチルエーテル溶液を得た。1 4 0 °Cにおける固形残物は1 2重量パーセントであった。得られたポリマー(式(4-13)に相当)のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 1, 7 0 0であった。

[0143] (合成例 1 2)

1 6 . 7 7 g (全シラン中に9 0 m o l %) のテトラエトキシシラン、0 . 8 0 g (全シラン中に5 m o l %) のメチルトリエトキシシラン、0 . 8 9 g (全シラン中に5 m o l %) のフェニルトリメトキシシラン、2 7 . 6 9 g のメタノールを1 0 0 m l 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7 0 %硝酸0 . 0 1 g、超純水1 3 . 8 5 gを混合溶液に滴下した。添加後、4 0 °Cに調整されたオイルバスにフラスコを移し、1 2時間反応させた。その後、反応溶液にプロピレングリコールモノエチルエーテル7 0 gを加え、反応副生物であるメタノール、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)のプロピレングリコールモノエチルエーテル溶液を得た。1 4 0 °Cにおける固形残物は1 2重量パーセントであった。得られたポリマー(式(E-1)に相当)のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 1, 7 0 0であった。

[0144] (合成例 1 3)

15.43 g (全シラン中に75 mol%) のテトラエトキシシラン、1.41 g (全シラン中に8 mol%) のメチルトリエトキシシラン、1.76 g (全シラン中に9 mol%) のフェニルトリメトキシシラン、0.94 g (全シラン中に3 mol%) の3-トシルプロピルトリメトキシシラン、1.79 g (全シラン中に5 mol%) の化合物1、32.06 g のアセトンを100 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 mol/l の塩酸6.57 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液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21 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15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（式（4-14）に相当）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 1500であった。

[0145] （合成例14）

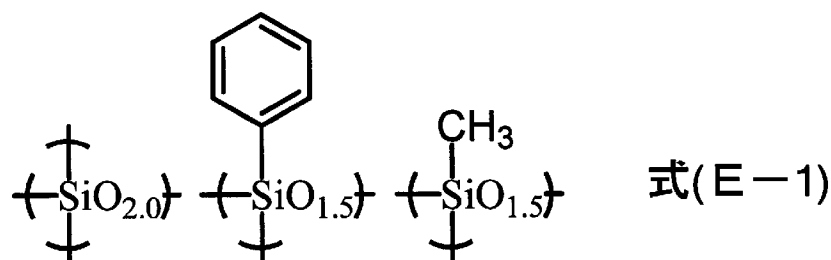
15.40 g (全シラン中に75 mol%) のテトラエトキシシラン、1.58 g (全シラン中に9 mol%) のメチルトリエトキシシラン、1.37 g (全シラン中に7 mol%) のフェニルトリメトキシシラン、1.20 g (全シラン中に4 mol%) の3-フェニルスルホニルプロピルトリメトキシシラン、1.79 g (全シラン中に5 mol%) の化合物1、32.06 g のアセトンを100 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら0.01 mol/l の塩酸6.66 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液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21 g を加え、反

反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃ における固形残物換算で 15 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（式（4-15）に相当）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 1500 であった。

[0146]（比較合成例 1）

15.35 g（全シラン中に 70 mol %）のテトラエトキシシラン、3.75 g（全シラン中に 20 mol %）のメチルトリエトキシシラン、2.09 g（全シラン中に 10 mol %）のフェニルトリメトキシシラン、31.79 g のアセトン を 100 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 mol / l の塩酸 7.02 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃ に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液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 21 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃ における固形残物換算で 15 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（式（E-1）に相当）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 1500 であった。

[化37]



[0147] (比較合成例2)

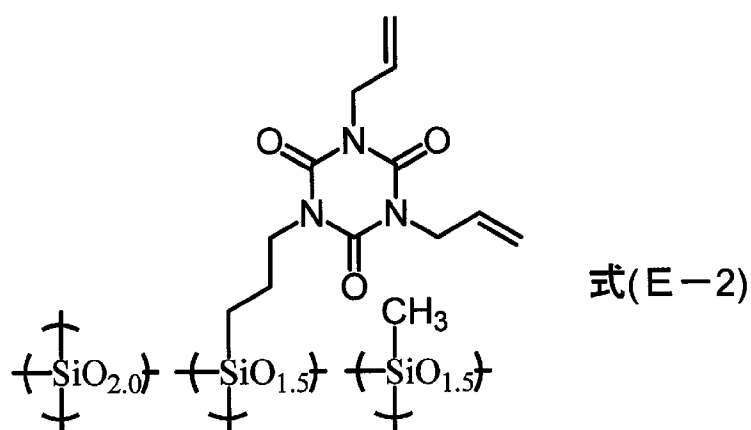
15.42 g (全シラン中に70mol%) のテトラエトキシシラン、4.71 g (全シラン中に25mol%) のメチルトリエトキシシラン、1.05 g (全シラン中に5mol%) のフェニルトリメトキシシラン、31.77 g のアセトンに100 ml のフラスコに入れ、混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら0.01 mol/l の塩酸7.05 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート21 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物(ポリマー)プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15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(式(E-1)に相当)のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw1500であった。

[0148] (比較合成例3)

15.65 g (全シラン中に75mol%) のテトラエトキシシラン、3.57 g (全シラン中に20mol%) のメチルトリエトキシシラン、2.07 g (全シラン中に5mol%) の3-(トリエトキシシリルプロピル)ジアルリイソシアヌレート、31.94 g のアセトンに100 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 mol/lの塩酸6.77 gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液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21 gを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15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（式（E-2）に相当）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 1600であった。

[化38]

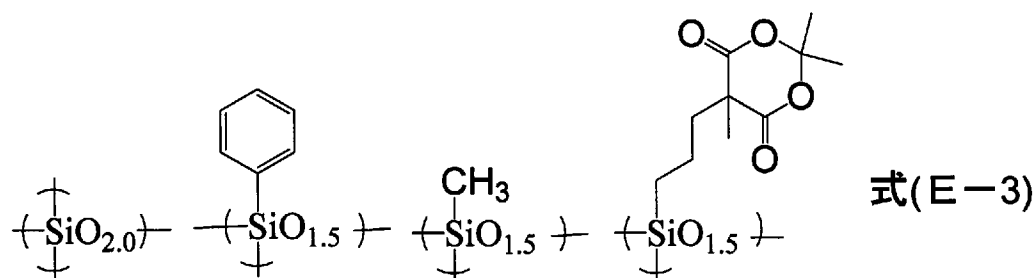


[0149]（比較合成例4）

4. 24 g（全シラン中で20 mol%）のテトラエトキシシラン、3.63 g（全シラン中で20 mol%）のメチルトリエトキシシラン、10.10 g（全シラン中で50 mol%）のフェニルトリメトキシシラン、3.69 g（全シラン中で10 mol%）の化合物1、32.48 gのアセトンを100 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 mol/lの塩酸5.87 gを混合溶液に滴下した。添加後

、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液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22gを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15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（式（E-3）に相当）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw900であった。

[化39]

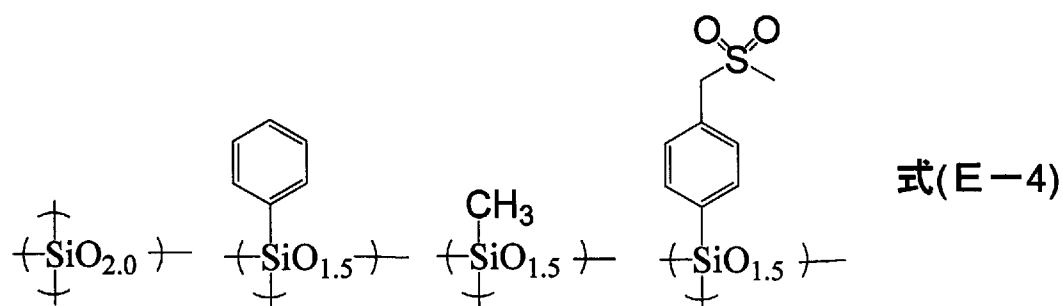


[0150]（比較合成例5）

4. 37g（全シラン中で20mol%）のテトラエトキシシラン、3.74g（全シラン中で20mol%）のメチルトリエトキシシラン、10.41g（全シラン中で50mol%）のフェニルトリメトキシシラン、3.05g（全シラン中で10mol%）のメチルスルホニルメチルフェニルトリメトキシシラン、32.37gのアセトンを100ml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0.01mol/lの塩酸6.05gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液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21gを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去

し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃ における固形残物換算で 15 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（式（E-4）に相当）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 1000 であった。

[化40]

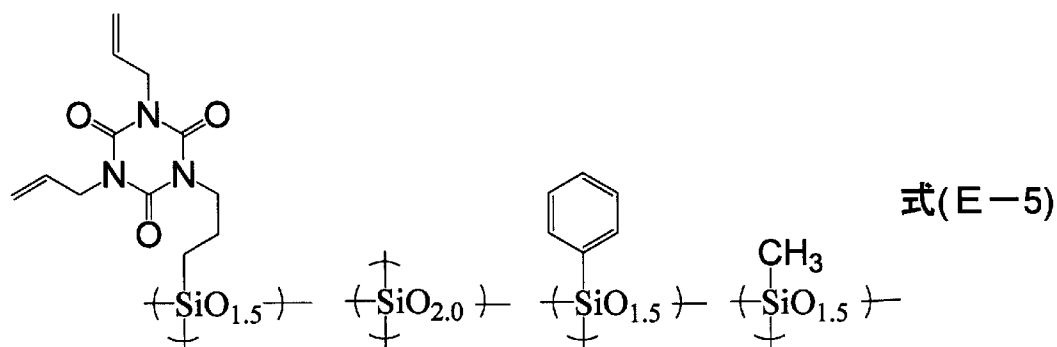


[0151]（比較合成例6）

4. 15 g（全シラン中で 20 mol %）のテトラエトキシシラン、3.55 g（全シラン中で 20 mol %）のメチルトリエトキシシラン、9.88 g（全シラン中で 50 mol %）のフェニルトリメトキシシラン、4.12 g（全シラン中で 10 mol %）の 3-（トリエトキシシリルプロピル）ジアルリルイソシアヌレート、32.55 g のアセトンを 100 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 mol / l の塩酸 5.75 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃ に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液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 21 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロ

ロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 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（式（E-5）に相当）の GPC による重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 1000 であった。

[化41]

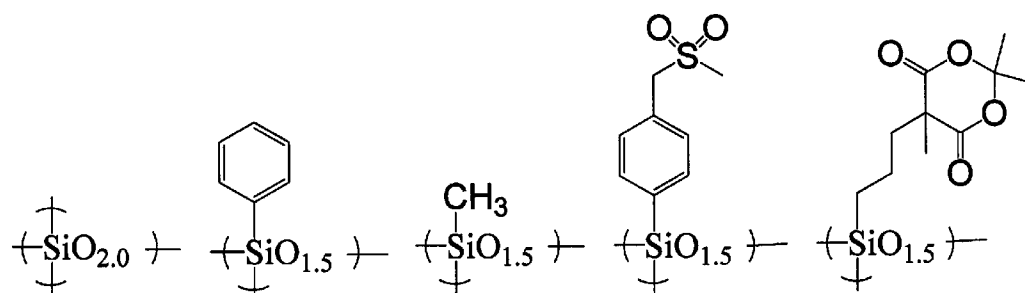


[0152]（比較合成例 7）

4.31 g（全シラン中で 20 mol %）のテトラエトキシシラン、3.69 g（全シラン中で 20 mol %）のメチルトリエトキシシラン、10.25 g（全シラン中で 50 mol %）のフェニルトリメトキシシラン、1.50 g（全シラン中で 5 mol %）のメチルスルホニルメチルフェニルトリメトキシシラン、1.87 g（全シラン中で 5 mol %）の化合物 1、32.42 g のアセトン を 100 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 mol / l の塩酸 5.96 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で 240 分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液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 22 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル 20／80 の溶媒比率として 140℃における固形残物換算で 15 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（式（E-6）に相

当) の G P C による重量平均分子量はポリスチレン換算で $M_w 900$ であった。

[化42]

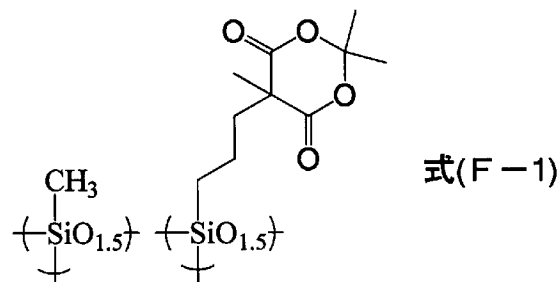


式(E-6)

[0153] (添加剤1の合成)

8. 32 g (全シラン中に70mol%) のメチルトリエトキシシラン、
7. 25 g (全シラン中に30mol%) の化合物1、23. 36 g のアセ
トンを100 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 mol/l の塩酸3. 60 g を混合溶液に滴下した。
添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で2
40分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液にプロピ
レングリコールモノメチルエーテルアセテート32 g を加え、反応副生物で
あるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物(ポリマ
ー) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロ
ピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメ
チルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／
80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15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(式(F-1)に相当)のGPCに
よる重量平均分子量はポリスチレン換算で $M_w 1000$ であった。

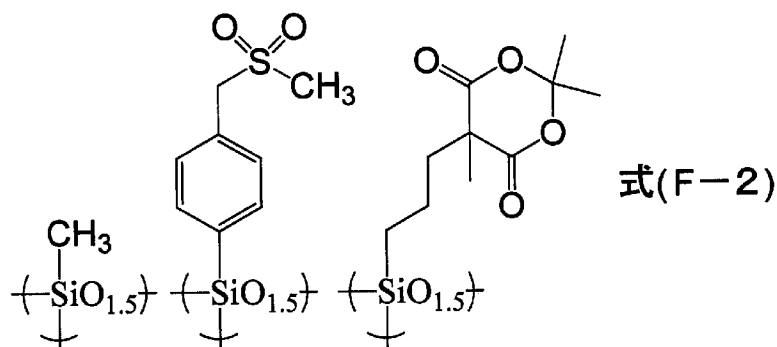
[化43]



[0154] (添加剤 2 の合成)

9.36 g (全シラン中に70mol%) のメチルトリエトキシシラン、5.44 g (全シラン中に20mol%) の化合物1、2.18 g (全シラン中に10mol%) のメチルスルホニルメチルフェニルトリメトキシシラン、25.46 g のアセトン を 100 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 mol/l の塩酸4.05 g を混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液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32 g を加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物（ポリマー）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート／プロピレングリコールモノエチルエーテル20／80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15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（式(F-2)に相当）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 1500であった。

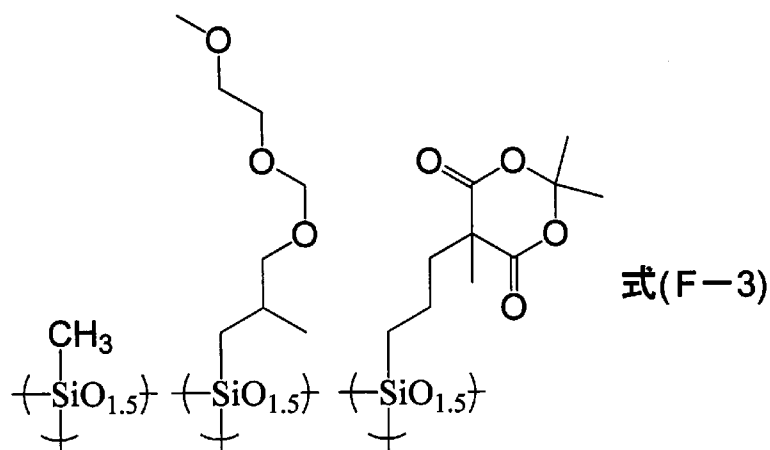
[化44]



[0155] (添加剤3の合成)

9.36 g (全シラン中に70mol%)のメチルトリエトキシシラン、5.44 g (全シラン中に20mol%)の化合物1、2.43 g (全シラン中に10mol%)の3-((2-メトキシエトキシ)メトキシ)-2-メチルプロピル)トリエトキシシラン、25.85 gのアセトンを100 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 mol/lの塩酸4.05 gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液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32 gを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物(ポリマー)プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノエチルエーテル20/80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15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(式(F-3)に相当)のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw1200であった。

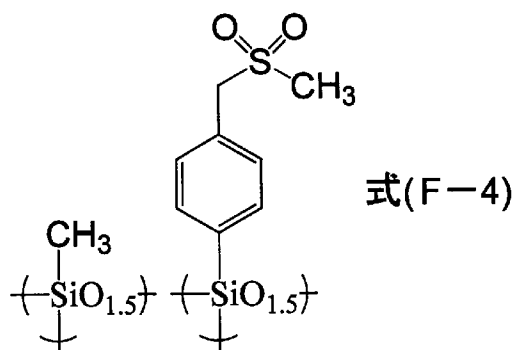
[化45]



[0156] (添加剤4の合成)

攪拌子、温度計、冷却管を備えた200mlのフラスコ中に、4.07gの35重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、28.94gのアセトンを入れ、反応溶媒を調製した。また、6.02g（全シラン中に70mol%）のメチルトリエトキシシラン、4.18g（全シラン中に30mol%）のメチルスルホニルメチルフェニルトリメトキシシラン、4.18gのアセトンの混合溶液を調製した。反応溶媒をマグネチックスターラーにて攪拌しながら、室温にて混合溶液を反応溶媒に滴下した。添加後、オイルバスで40℃に維持しながら240分反応させた後、室温まで冷却し、2mol%塩酸を加えて中和した。反応液に酢酸エチル70ml、水70mlを添加して振とうした後、2層に分離させた。さらに、有機層を水70mlで3回水洗した。得られた有機層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12gを加え、反応副生物であるメタノール、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）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、160℃における固形残物換算で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（式(F-4)に相当）のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw6200であった。

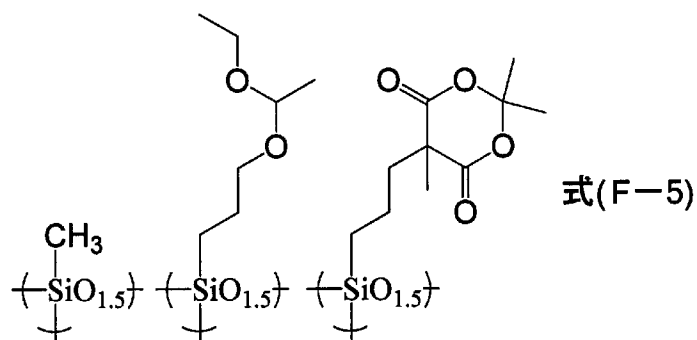
[化46]



[0157] (添加剤5の合成)

22.85 g (全シラン中に70mol%)のメチルトリエトキシシラン、13.27 g (全シラン中に20mol%)の化合物1、5.39 g (全シラン中に10mol%)の(1-エトキシエトキシ)プロピルトリメトキシシラン、62.27 gのプロピレングリコールモノプロピルエーテルを200 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t-ブチルアミン0.03 gと水11.52 gを混合溶液に30分かけてゆっくりと滴下した。添加後、40℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、12時間反応させた。その後、反応溶液にプロピレングリコールモノエチルエーテル155 gを加え、反応副生物であるメタノール、エタノール、水、t-ブチルアミンを減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物(ポリマー)のプロピレングリコールモノエチルエーテル溶液を得た。この際の140℃における固形残物は10重量パーセントであった。得られたポリマー(式(F-5)に相当)のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 1800であった。

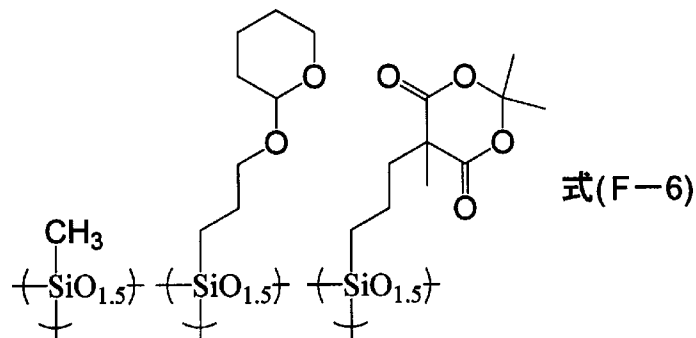
[化47]



[0158] (添加剤6の合成)

12.00 g (全シラン中に70mol%)のメチルトリエトキシシラン、6.97 g (全シラン中に20mol%)の化合物1、2.95 g (全シラン中に10mol%)のトリエトキシ(3-((テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル)オキシ)プロピル)シラン、32.88 gのアセトンを100 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 mol/lの塩酸5.20 gを混合溶液に滴下した。添加後、85℃に調整されたオイルバスにフラスコを移し、加温還流下で240分反応させた。その後、反応溶液を室温まで冷却し、反応溶液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44 gを加え、反応副生物であるエタノール、水、塩酸を減圧留去し、濃縮して加水分解縮合物(ポリマー)プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。プロピレングリコールモノエチルエーテルを加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート/プロピレングリコールモノエチルエーテル20/80の溶媒比率として140℃における固形残物換算で15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(式(F-6)に相当)のGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算でMw 1500であった。

[化48]



[0159] (レジスト下層膜の調整)

上記合成例 1 乃至 14、比較合成例 1 乃至 7、添加剤合成例 1 乃至 6 で得られたケイ素含有ポリマー、酸、硬化触媒、添加剤、溶媒、水を表 1 に示す割合で混合し、0.1 μm のフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによって、レジスト下層膜形成用組成物の溶液をそれぞれ調製した。

表 1 中でマレイン酸は MA、(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾールは IMIDEOS、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は TPSTOS、マレイン酸モノトリフェニルスルフォニウムは TPSTMA、トリフェニルスルホニウムカンファスルホネートは TPSCS、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートは PGMEA、プロピレングリコールモノエチルエーテルは PGE と略した。水は超純水を用いた。各添加量は質量部で示した。ポリマーの添加量はポリマー溶液の質量ではなく、ポリマーの質量である。

[0160]

[表1]

表 1

ポリマー		酸	硬化触媒	添加剤	溶剤		水
実施例 1	合成例 1	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7	80	13
実施例 2	合成例 1	MA	TPSMA		PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.02		7	80	13
実施例 3	合成例 1	MA	TPSCS		PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.02		7	80	13
実施例 4	合成例 1	MA	IMIDTEOS	TPS105	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.02	7	80	13
実施例 5	合成例 2	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7	80	13
実施例 6	合成例 3	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7	80	13
実施例 7	合成例 3	MA	TPSMA		PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.02		7	80	13
実施例 8	合成例 3	MA	TPSCS		PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.02		7	80	13
実施例 9	合成例 3	MA	IMIDTEOS	TPS105	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.02	7	80	13
実施例 10	合成例 4	MA	TPSMA		PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.02		7	80	13
実施例 11	合成例 5	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7	80	13
実施例 12	合成例 5	MA	TPSMA		PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.02		7	80	13
実施例 13	合成例 5	MA	TPSCS		PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.02		7	80	13
実施例 14	合成例 5	MA	IMIDTEOS	TPS105	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.02	7	80	13
実施例 15	合成例 6	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7	80	13
実施例 16	合成例 7	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7	80	13

[0161]

[表2]

表 1 (続き)

ポリマー		酸	硬化触媒	添加剤	溶剤		水
実施例 1 7	合成例 8	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7	80	13
実施例 1 8	合成例 9	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7	80	13
実施例 1 9	合成例 1 0	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7	80	13
実施例 2 0	合成例 1 1	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7	80	13
実施例 2 1	合成例 1 1	MA	IMIDTEOS	添加剤 1	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.05	7	80	13
実施例 2 2	合成例 1 1	MA	IMIDTEOS	添加剤 2	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.05	7	80	13
実施例 2 3	合成例 1 1	MA	IMIDTEOS	添加剤 3	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.05	7	80	13
実施例 2 4	合成例 1 2	MA	IMIDTEOS	添加剤 1	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.05	7	80	13
実施例 2 5	合成例 1 2	MA	IMIDTEOS	添加剤 2	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.05	7	80	13
実施例 2 6	合成例 1 2	MA	IMIDTEOS	添加剤 3	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.05	7	80	13
実施例 2 7	合成例 1 1	MA	IMIDTEOS	添加剤 4	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.05	7	80	13
実施例 2 8	合成例 1 2	MA	IMIDTEOS	添加剤 5	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.05	7	80	13
実施例 2 9	合成例 1 2	MA	IMIDTEOS	添加剤 6	PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012	0.05	7	80	13
実施例 3 0	合成例 1 3	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7	80	13
実施例 3 1	合成例 1 4	MA	IMIDTEOS		PGMEA	PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7	80	13

[0162]

[表3]

表 2

ポリマー		酸	硬化触媒	添加剤	溶剤	水
比較例 1	比較合成例 1	MA	IMIDTEOS		PGMEA PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7 80	13
比較例 2	比較合成例 2	MA	IMIDTEOS		PGMEA PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7 80	13
比較例 3	比較合成例 3	MA	IMIDTEOS		PGMEA PGEE	水
(質量部)	2	0.06	0.012		7 80	13
比較例 4	比較合成例 4	MA	IMIDTEOS		PGMEA PGEE	水
(質量部)	2	0.02	0.006		7 80	13
比較例 5	比較合成例 5	MA	IMIDTEOS		PGMEA PGEE	水
(質量部)	2	0.02	0.006		7 80	13
比較例 6	比較合成例 6	MA	IMIDTEOS		PGMEA PGEE	水
(質量部)	2	0.02	0.006		7 80	13
比較例 7	比較合成例 7	MA	IMIDTEOS		PGMEA PGEE	水
(質量部)	2	0.02	0.006		7 80	13

[0163] (光学定数測定)

実施例 1 乃至 3 1、比較例 1 乃至 7 で調製した Si 含有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それぞれ塗布した。ホットプレート上で 200℃1 分間加熱し、Si 含有レジスト下層膜（膜厚 0.05 μm）を形成した。そして、これらのレジスト下層膜を分光エリプソメーター（J. A. Woollam 社製、VUV-VASE VU-302）を用い、波長 193 nm での屈折率（n 値）及び光学吸光係数（k 値、減衰係数とも呼ぶ）を測定した。

[0164] (ドライエッチング速度の測定)

ドライエッチング速度の測定に用いたエッチャー及びエッチングガスは以下のものを用いた。

ES401（日本サイエンティフィック製）：CF₄

RIE-10NR（サムコ製）：O₂

実施例 1 乃至 3 1、比較例 1 乃至 7 で調製した S i 含有レジスト下層膜形成組成物の溶液をスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で 240℃ 1 分間加熱し、S i 含有レジスト下層膜（膜厚 0.08 μm（CF₄ ガスでのエッチング速度測定用）、0.05 μm（O₂ ガスでのエッチング速度測定用）をそれぞれ形成した。また、同様に有機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膜を形成（膜厚 0.20 μm）した。エッチングガスとして O₂ ガスを使用してドライエッチング速度を測定し、実施例 1 乃至 3 1、比較例 1 乃至 7 の S i 含有レジスト下層膜のドライエッチング速度との比較を行った。

[0165]

[表4]

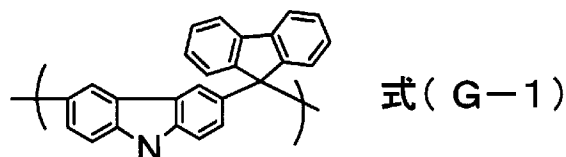
表 3

	屈折率	光学吸収係数	フッ素系ガス エッチレート	酸素系ガス 耐性
実施例 1	1. 6 8	0. 2 0	2 1	0. 0 3
実施例 2	1. 6 7	0. 2 1	2 1	0. 0 3
実施例 3	1. 6 7	0. 2 1	2 1	0. 0 3
実施例 4	1. 6 7	0. 2 1	2 1	0. 0 3
実施例 5	1. 6 3	0. 3 0	2 3	0. 0 3
実施例 6	1. 6 2	0. 1 1	2 1	0. 0 2
実施例 7	1. 6 1	0. 1 1	2 1	0. 0 2
実施例 8	1. 6 1	0. 1 1	2 1	0. 0 2
実施例 9	1. 6 1	0. 1 1	2 1	0. 0 2
実施例 1 0	1. 6 7	0. 1 0	2 4	0. 0 2
実施例 1 1	1. 6 3	0. 3 0	2 3	0. 0 3
実施例 1 2	1. 6 2	0. 3 1	2 3	0. 0 3
実施例 1 3	1. 6 2	0. 3 1	2 3	0. 0 3
実施例 1 4	1. 6 2	0. 3 1	2 3	0. 0 3
実施例 1 5	1. 6 8	0. 2 0	2 1	0. 0 3
実施例 1 6	1. 6 6	0. 2 1	2 1	0. 0 3
実施例 1 7	1. 6 4	0. 2 7	2 1	0. 0 3
実施例 1 8	1. 5 4	0. 1 6	2 1	0. 0 2
実施例 1 9	1. 6 8	0. 2 0	2 1	0. 0 3
実施例 2 0	1. 6 4	0. 1 1	2 2	0. 0 2
実施例 2 1	1. 6 5	0. 1 1	2 2	0. 0 2
実施例 2 2	1. 6 5	0. 1 1	2 4	0. 0 2
実施例 2 3	1. 6 4	0. 1 1	2 3	0. 0 2
実施例 2 4	1. 6 4	0. 1 1	2 2	0. 0 2
実施例 2 5	1. 6 4	0. 1 2	2 2	0. 0 2
実施例 2 6	1. 6 4	0. 1 1	2 2	0. 0 2
実施例 2 7	1. 6 4	0. 1 3	2 2	0. 0 2
実施例 2 8	1. 6 4	0. 1 1	2 2	0. 0 3
実施例 2 9	1. 6 4	0. 1 1	2 2	0. 0 2
実施例 3 0	1. 6 7	0. 2 5	2 3	0. 0 3
実施例 3 1	1. 7 0	0. 2 3	2 3	0. 0 3
比較例 1	1. 6 9	0. 2 3	2 2	0. 0 2
比較例 2	1. 6 2	0. 1 2	2 0	0. 0 2
比較例 3	1. 6 7	0. 1 0	2 4	0. 0 3
比較例 4	1. 8 4	0. 7 0	2 1	0. 0 5
比較例 5	1. 8 0	0. 8 1	2 2	0. 0 5
比較例 6	1. 9 2	0. 7 6	2 3	0. 0 6
比較例 7	1. 8 2	0. 7 5	2 2	0. 0 5

[0166] (有機レジスト下層膜 A の調整)

窒素下、100mL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（G-1）に相当、以下PCzFLと略す）9.37gを得た。

[化49]



[0167] PCzFLの¹H-NMRの測定結果は以下の通りであった。

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

PCzFLのGPC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2800、多分散度M_w/M_nは1.77であった。

得られた樹脂20g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1174）3.0g、触媒としてピリジニウムパラトルエンスルホネート0.30g、界面活性剤としてメガファックR-30（大日本インキ化学（株）製、商品名）0.06g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88gに溶解させ溶液とした。その後、孔径0.10μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、更に、孔径0.05μmのポリエチレン製マイ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レジスト下層膜（A層）形成組成物の溶液を調製した。

[0168] (レジストパターンニング評価：有機溶媒での現像を行うNTD工程を経由した評価)

上記式で得られた有機下層膜(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240℃で60秒間ベークし、膜厚200nmの有機下層膜(A層)を得た。その上に、実施例1乃至5、11乃至31、比較例1、4乃至7で得られたSi含有レジスト下層膜(B層)形成組成物を塗布し、ホットプレート上で240℃で60秒間ベークし、Si含有レジスト下層膜(B層)を得た。Si含有レジスト下層膜(B層)の膜厚は35nmであった。

B層の上に市販のフォトレジスト溶液(富士フイルム(株)製、商品名FAiRS-9521NT05)をスピナーによりそれぞれ塗布し、ホットプレート上で100℃にて1分間加熱し、膜厚85nmのフォトレジスト膜(C層)を形成した。

(株)ニコン製NSR-S307Eスキャナー(波長193nm、NA、 σ :0.85、0.93/0.85)を用い、現像後にフォトレジストのライン幅及びそのライン間の幅が0.060 μ m、すなわち0.060 μ mのラインアンドスペース(L/S)=1/2のデンスラインが形成されるように設定されたマスク、また現像後にフォトレジストのライン幅及びそのライン間の幅が0.058 μ m、すなわち0.058 μ mのラインアンドスペース(L/S)=1/1のデンスラインが形成されるように設定されたマスクにそれぞれを通して露光を行った。その後、ホットプレート上100℃で60秒間ベークし、冷却後、酢酸ブチル(溶剤現像液)を用いて60秒現像し、レジスト下層膜(B層)上にネガ型のパターンを形成した。得られたフォトレジストパターンについて、大きなパターン剥がれやアンダーカット、ライン底部の太り(フットイング)が発生しないものを良好として評価した。

[0169] 表4にリソグラフィー評価後のレジストのすそ形状を観察した結果を示した。

[表5]

表 4

	パターンの幅と間隔 1 / 1	パターンの幅と間隔 1 / 2
実施例 1	良好	良好
実施例 2	良好	良好
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 1 1	良好	良好
実施例 1 2	良好	良好
実施例 1 3	良好	良好
実施例 1 4	良好	良好
実施例 1 5	良好	良好
実施例 1 6	良好	良好
実施例 1 7	良好	良好
実施例 1 8	良好	良好
実施例 1 9	良好	良好
実施例 2 0	良好	良好
実施例 2 1	良好	良好
実施例 2 2	良好	良好
実施例 2 3	良好	良好
実施例 2 4	良好	良好
実施例 2 5	良好	良好
実施例 2 6	良好	良好
実施例 2 7	良好	良好
実施例 2 8	良好	良好
実施例 2 9	良好	良好
実施例 3 0	良好	良好
実施例 3 1	良好	良好
比較例 1	良好 (一部剥がれ)	不良 (大きな剥がれ)
比較例 4	不良 (大きな剥がれ)	不良 (大きな剥がれ)
比較例 5	不良 (大きな剥がれ)	不良 (大きな剥がれ)
比較例 6	不良 (大きな剥がれ)	不良 (大きな剥がれ)
比較例 7	不良 (大きな剥がれ)	不良 (大きな剥がれ)

[0170] (レジストパターンニング評価：アルカリ現像液での現像を行う P T D 工程を

經由した評価)

上記式で得られた有機下層膜 (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 240°C で 60 秒間ベークし、膜厚 200 nm の有機下層膜 (A 層) を得た。その上に、実施例 6 乃至 10、比較例 2 乃至 7 で得られた Si 含有レジスト下層膜 (B 層) 形成組成物を塗布し、ホットプレート上で 240°C で 60 秒間ベークし、Si 含有レジスト下層膜 (B 層) を得た。Si 含有レジスト下層膜 (B 層) の膜厚は 35 nm であった。B 層の上に市販のフォトレジスト溶液 (JSR (株) 製、商品名 AR 2772) をスピナーによりそれぞれ塗布し、ホットプレート上で 110°C にて 60 秒間ベークし、膜厚 120 nm のフォトレジスト膜 (C 層) を形成した。レジストのパターニングは NIKON 社製 ArF 露光機 S-307E (波長 193 nm 、NA、 $\sigma: 0.85, 0.93/0.85$ (Dipole)) 液浸液: 水) を用いて行った。ターゲットは現像後にフォトレジストのライン幅およびそのライン間の幅が $0.065\text{ }\mu\text{m}$ である、いわゆるラインアンドスペース (デンスライン) が形成されるように設定されたマスクを通して露光を行った。

その後、ホットプレート上 110°C で 60 秒間ベークし、冷却後、60 秒シングルパドル式工程にて 2.38 質量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (現像液) で現像した。得られたフォトレジストパターンについて、大きなパターン剥がれやアンダーカット、ライン底部の太り (フットイング) が発生しないものを良好とて評価した。

表 5 にリソグラフィー評価後のレジストのすそ形状を観察した結果を示した。

[0171]

[表6]

表 5

リソグラフィー評価後のレジストのすそ形状の観察

実施例 6	良好
実施例 7	良好
実施例 8	良好
実施例 9	良好
実施例 10	良好
比較例 2	フッティング
比較例 3	フッティング
比較例 4	不良 (大きな剥がれ)
比較例 5	不良 (大きな剥がれ)
比較例 6	不良 (大きな剥がれ)
比較例 7	不良 (大きな剥がれ)

産業上の利用可能性

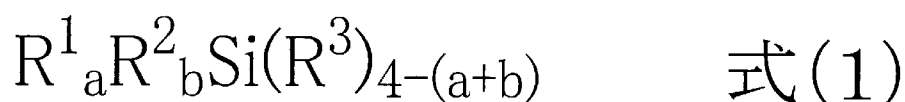
[0172] 本発明は半導体装置の製造に用いることのできるリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を提供する。また、ハードマスクとして使用できるレジスト下層膜を形成するためのリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を提供する。さらにまた、反射防止膜として使用できるレジスト下層膜を形成するためのリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物を提供する。

請求の範囲

[請求項1] シランとして加水分解性シラン、その加水分解物、又はその加水分解縮合物を含み、該加水分解性シランが式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランとの組み合わせからなる加水分解性シランを含み、且つ該式（１）で示される加水分解性シラン、又は式（１）で示される加水分解性シランと式（２）で示される加水分解性シランとの組み合わせからなる加水分解性シランが全シランの５０モル％未満含まれる、リソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。

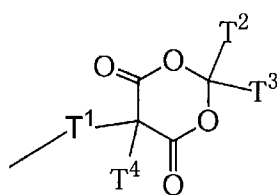
式（１）：

[化1]

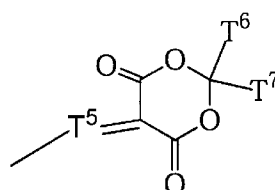


〔式中 R^1 は式（１－１）、式（１－２）、又は式（１－３）：

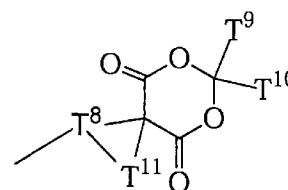
[化2]



式(1-1)



式(1-2)



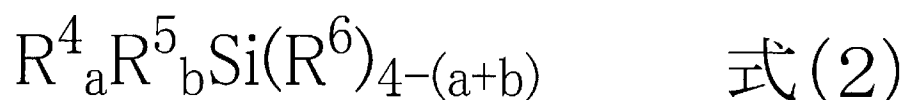
式(1-3)

（式（１－１）、式（１－２）、式（１－３）中、 T^1 はアルキレン基、環状アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、イオウ原子、酸素原子、オキシカルボニル基、アミド基、２級アミノ基、又はそれらの組み合わせであり、 T^5 はアルキリジン基、イオウ原子、アミド基、３級アミノ基、又はそれらの組み合わせであり、 T^8 はアルカントリイル基、イオウ原子、アミド基、３級アミノ基、又はそれらの組み合わせであり、 T^2 、 T^3 、 T^4 、 T^6 、 T^7 、 T^9 及び T^{10} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、又はアルキレン基

を介していても良い加水分解性シリル基であり、 T^{11} はアルキレン基である。)を含む有機基であり、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。 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。 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。]

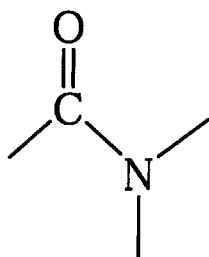
式(2)：

[化3]

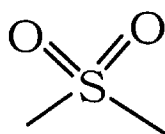


[式中 R^4 は式(2-1)、式(2-2)、又は式(2-3)：

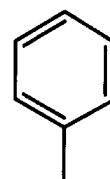
[化4]



式(2-1)



式(2-2)



式(2-3)

を含む有機基であり、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。 R^5 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。 R^6 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。]

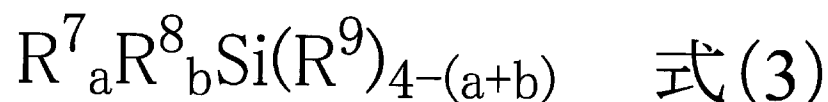
[請求項2] 式 (1) で示される加水分解性シラン、又は式 (1) で示される加水分解性シランと式 (2) で示される加水分解性シランとの組み合わせからなる加水分解性シランは、全シランの 5 乃至 45 モル%含まれる請求項 1 に記載のレジスト下層膜形成組成物。

[請求項3] 式 (2) で示される加水分解性シランは、 R^4 が式 (2-1) で示される基を含む有機基である加水分解性シラン、 R^4 が式 (2-2) で示される基を含む有機基である加水分解性シラン、 R^4 が式 (2-3) で示される基を含む有機基である加水分解性シラン、又はそれらの混合物である請求項 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] 式 (1) で示される加水分解性シランと式 (2) で示される加水分解性シランとの組み合わせからなる加水分解性シランは、式 (1) で示される加水分解性シランと式 (2) で示される加水分解性シランとをモル比で 1 : 0.01 乃至 10 の割合で含有する請求項 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。

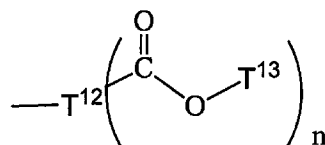
[請求項5] 加水分解性シランが、式 (1) で示される加水分解性シラン、又は式 (1) で示される加水分解性シランと式 (2) で示される加水分解性シランとの組み合わせからなる加水分解性シランに、更に式 (3) :

[化5]

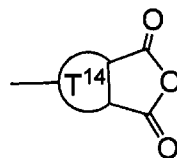


〔式中 R^7 は式 (3-1)、式 (3-2)、式 (3-3)、式 (3-4)、式 (3-5)、又は式 (3-6) を含む有機基 :

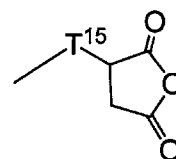
[化6]



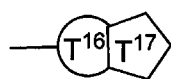
式(3-1)



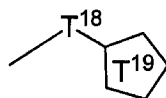
式(3-2)



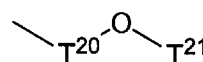
式(3-3)



式(3-4)



式(3-5)



式(3-6)

(式(3-1)、式(3-2)、式(3-3)、式(3-4)、式(3-5)、及び式(3-6)中、 T^{12} 、 T^{15} 、 T^{18} 、及び T^{20} はそれぞれアルキレン基、環状アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、イオウ原子、酸素原子、オキシカルボニル基、アミド基、2級アミノ基、又はそれらの組み合わせであり、 T^{13} はアルキル基、 T^{14} 及び T^{16} はそれぞれ脂肪族環、又は芳香族環であり、 T^{17} 及び T^{19} はそれぞれラクトン環であり、 T^{21} は炭素数1乃至10のアルキル基、炭素数6乃至20のアリール基、炭素数2乃至10のアルケニル基、又は炭素数1乃至10のアルキレン基、炭素数6乃至20のアリーレン基、エーテル基、エステル基、スルフィド基、カルボニル基、又はこれらの組み合わせを含む基である。 n は1又は2の整数を示す。)

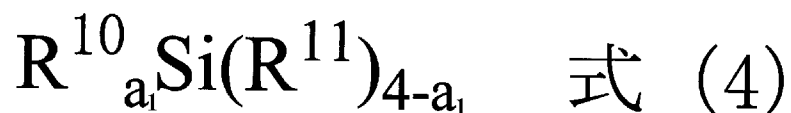
を含む有機基であり、且つS i - C結合によりケイ素原子と結合しているものである。 R^8 はアルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、アルケニル基、又はエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メルカプト基、アミノ基、もしくはシアノ基を有する有機基で且つS i - C結合によりケイ素原子と結合しているものである。 R^9 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示す。 a は1の整数を示し、 b は0乃至2の整数を示し、 $a + b$ は1乃至3の整数を示す。〕で示される加水分解性シランを

含む、請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載のリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。

[請求項6] 式(1)で示される加水分解性シランと式(2)で示される加水分解性シランと式(3)で示される加水分解性シランをモル比で1:0乃至10:0.01乃至10の割合で含有する請求項5記載のレジスト下層膜形成組成物。

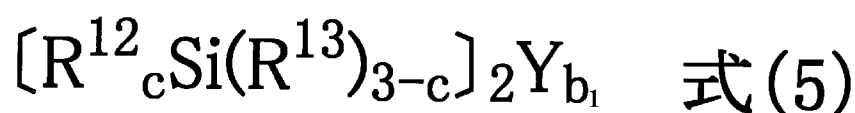
[請求項7] 加水分解性シランが、式(1)で示される加水分解性シラン、式(1)で示される加水分解性シランと式(2)で示される加水分解性シランとの組み合わせ、式(1)で示される加水分解性シランと式(3)で示される加水分解性シランとの組み合わせ、又は式(1)で示される加水分解性シランと式(2)で示される加水分解性シランと式(3)で示される加水分解性シランとの組み合わせに、更にその他の加水分解性シランとを含み、その他の加水分解性シランが式(4)及び式(5)：

[化7]



(式中 R^{10} 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^{11} はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン基を示し、 a_1 は0乃至3の整数を示す。)、及び

[化8]



(式中 R^{12} 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^{13} 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、 b_1 は0又は1の整数を示し、 c 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種の有機ケイ素化合物である請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載のリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物。

[請求項8] 請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載の式(1)で示される加水分解性シランと、式(2)で示される加水分解性シランと、請求項7に記載の式(4)で示される加水分解性シランとの加水分解物をポリマーとして含むレジスト下層膜形成組成物。

[請求項9] 請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載の式(1)で示される加水分解性シランと、式(2)で示される加水分解性シランと、請求項5又は請求項7のいずれか1項に記載の式(3)で示される加水分解性シランと、請求項7に記載の式(4)で示される加水分解性シランとの加水分解物をポリマーとして含むレジスト下層膜形成組成物。

[請求項10] 更に加水分解触媒として酸を含む請求項1乃至請求項9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11] 更に水を含む請求項1乃至請求項10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12] 請求項1乃至請求項11のいずれか1項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することによって得られるレジスト下層膜。

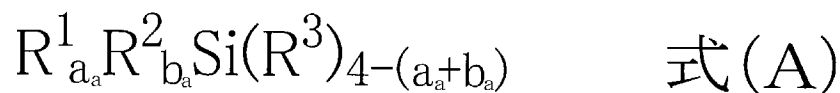
[請求項13] 請求項1乃至請求項11のいずれか1項に記載のレジスト下層膜形成組成物を半導体基板上に塗布し、焼成しレジスト下層膜を形成する工程、前記下層膜の上にレジスト用組成物を塗布しレジスト膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、露光後にレジストを現像しレジストパターンを得る工程、レジストパターンによりレジスト下層膜をエッチングする工程、及びパターン化されたレジストとレジスト

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。

[請求項14] 半導体基板上に有機下層膜を形成する工程、その上に請求項1乃至請求項11のいずれか1項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膜を形成する工程、前記レジスト膜を露光する工程、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。

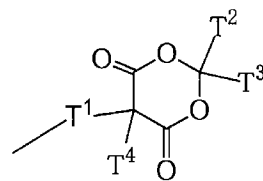
[請求項15] 式(A)：

[化9]

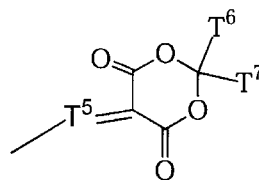


〔式中R¹は式(A-1)、式(A-2)、又は式(A-3)：

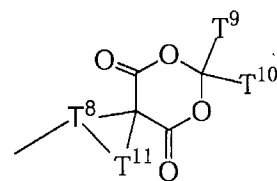
[化10]



式(A-1)



式(A-2)

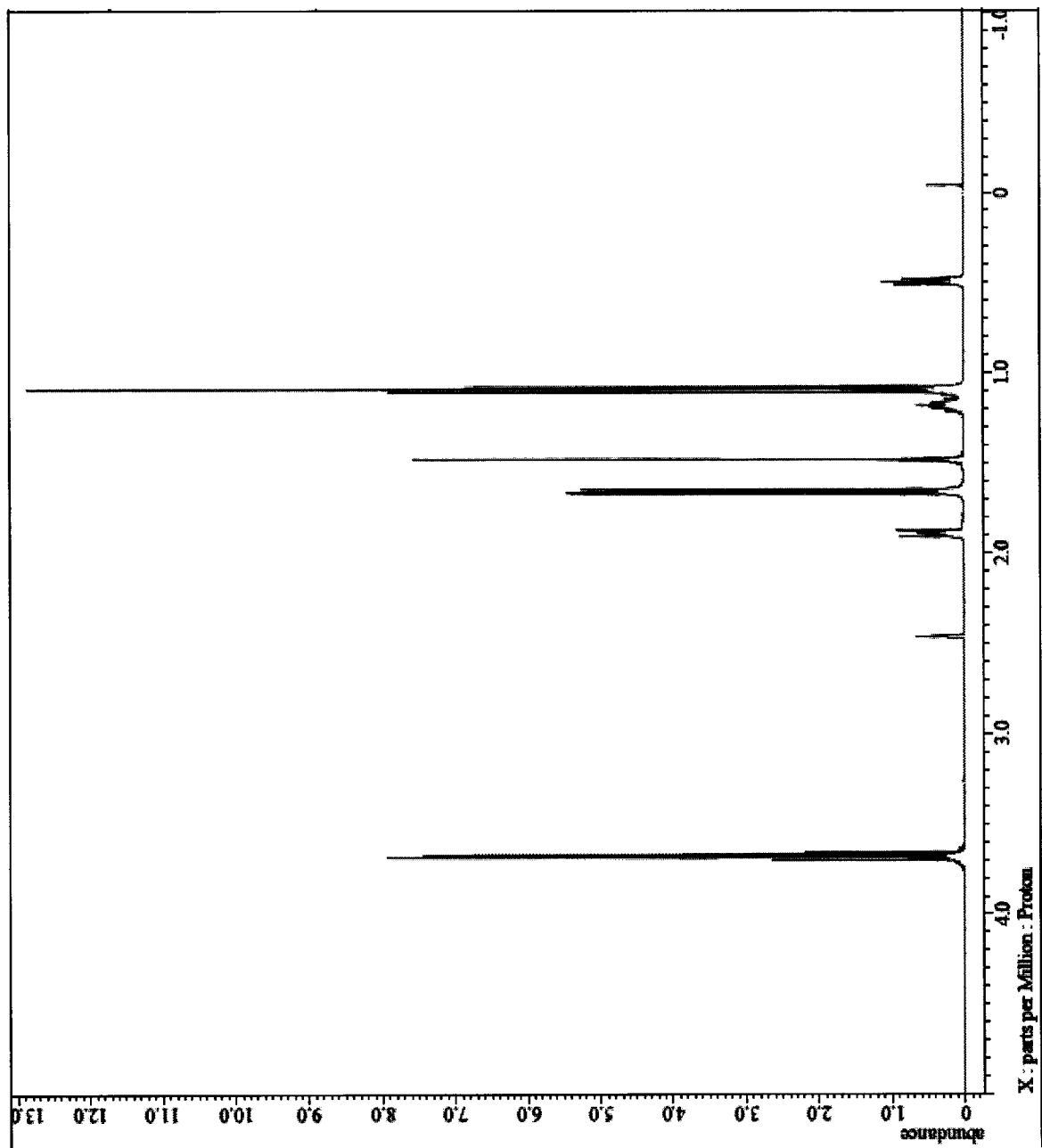


式(A-3)

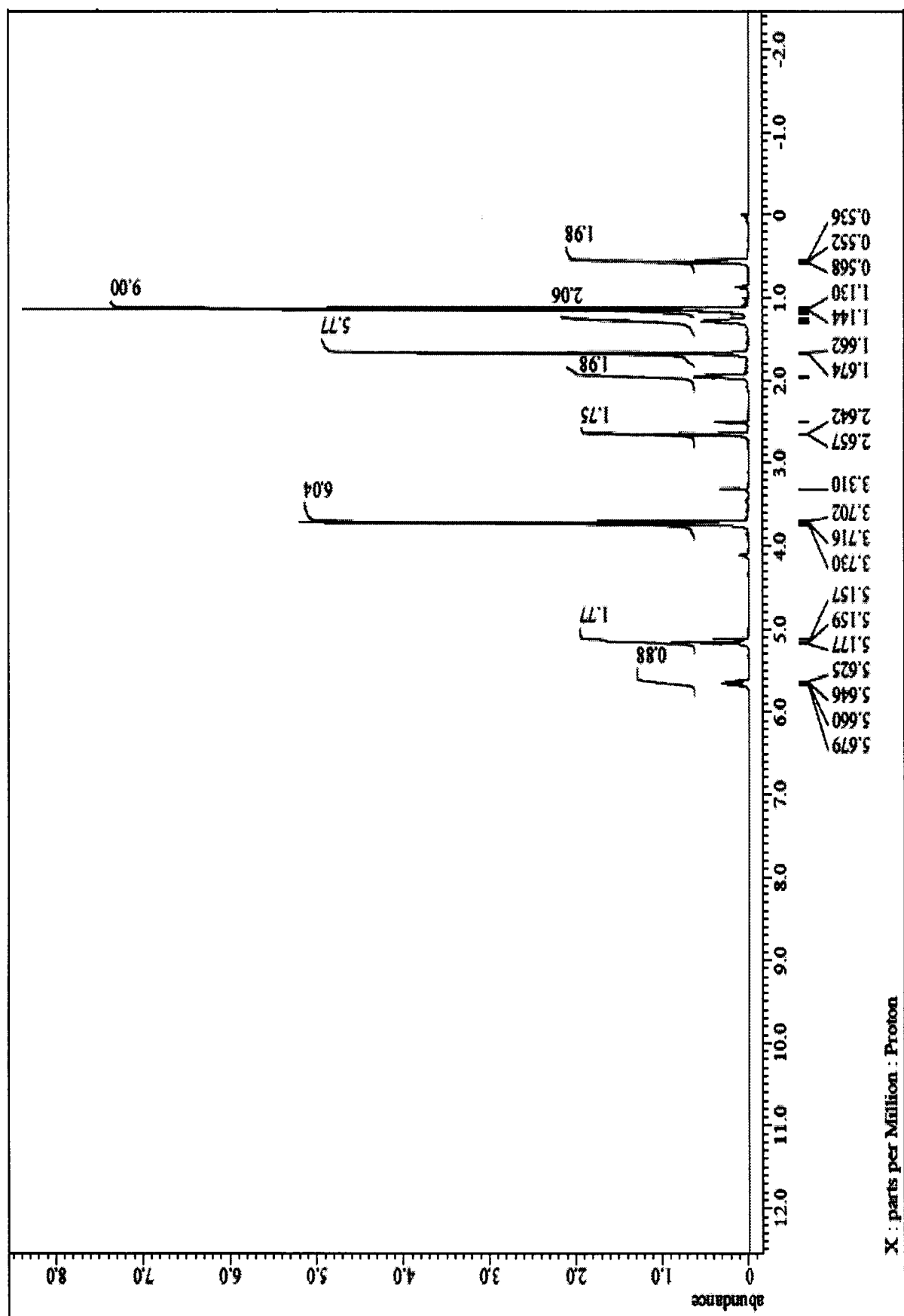
(式(A-1)、式(A-2)、式(A-3)中で、T¹はアルキレン基、環状アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、イオウ原子、酸素原子、オキシカルボニル基、アミド基、2級アミノ基、又はそれらの組み合わせであり、T⁵はアルキリジン基、イオウ原子、アミド基、3級アミノ基、又はそれらの組み合わせであり、T⁸はアルカントリイル基、イオウ原子、アミド基、3級アミノ基、又はそれら

の組み合わせであり、 T^2 、 T^3 、 T^4 、 T^6 、 T^7 、 T^9 及び T^{10} はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、又はアルキレン基を介していても良い加水分解性シリル基であり、 T^{11} はアルキレン基である。)を含む有機基であり、且つ S_i-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 S_i-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_a は1の整数を示し、 b_a は0又は1の整数を示し、 $a_a + b_a$ は1又は2の整数を示す。]で示されるシラン化合物。

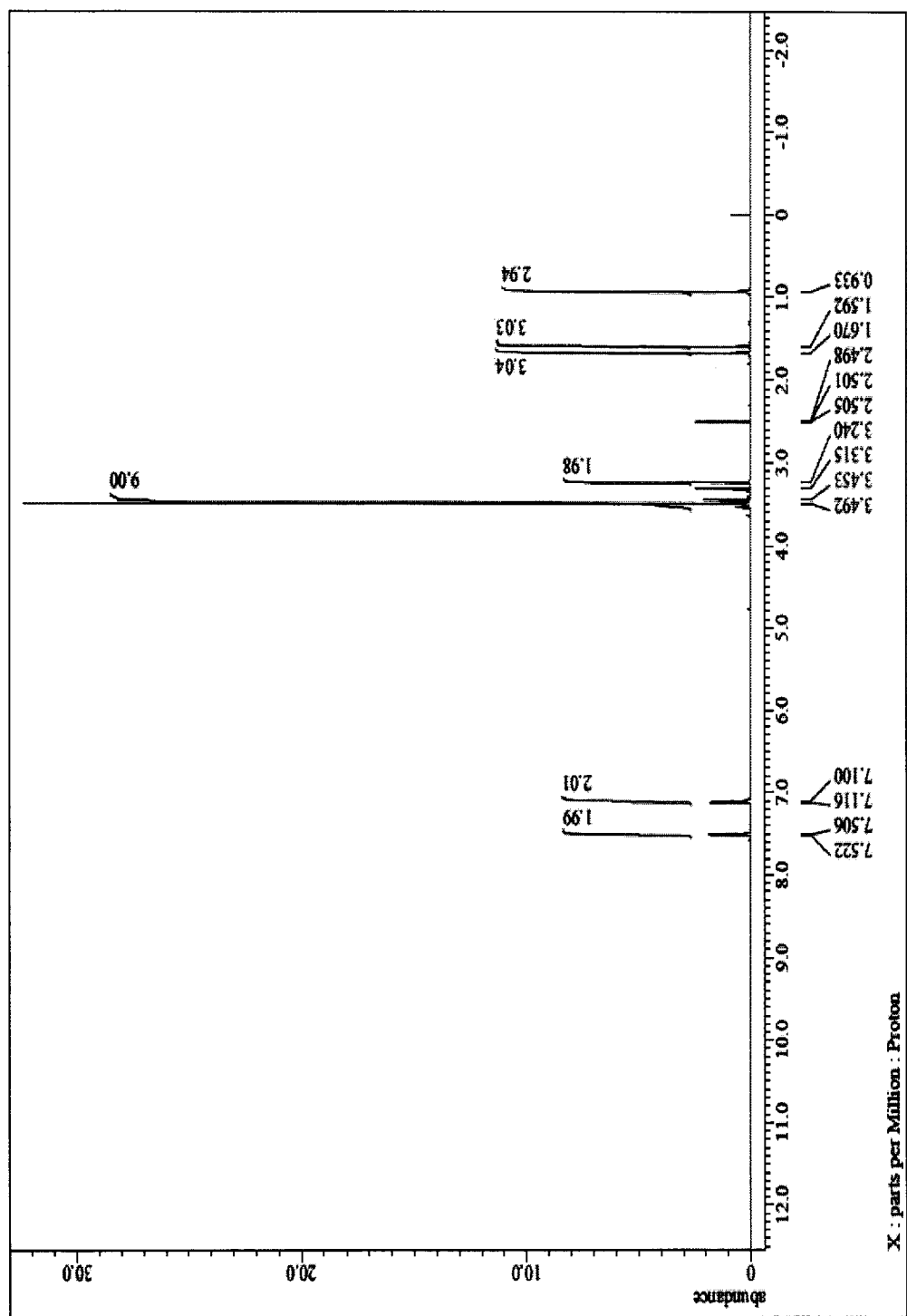
[図1]



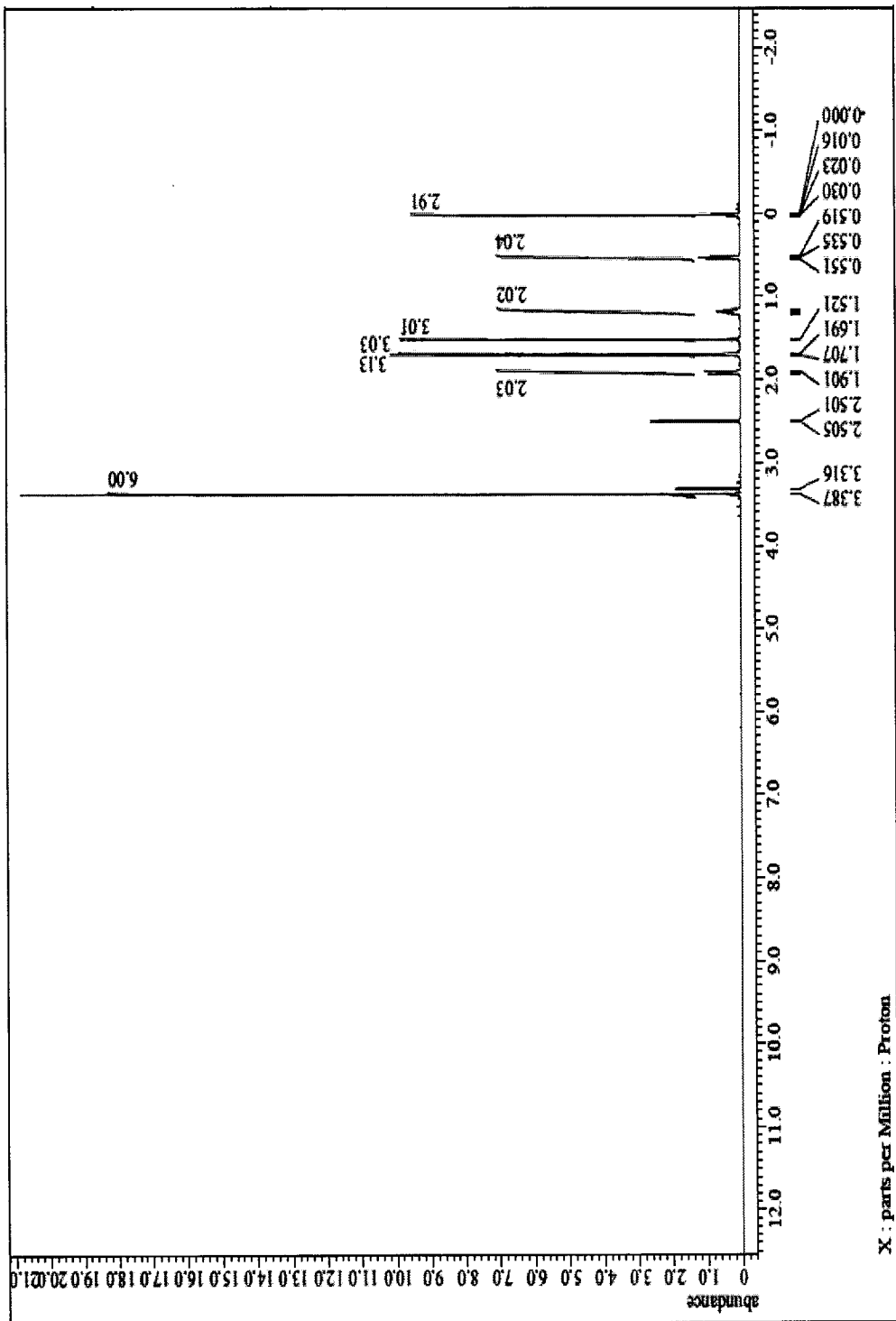
[図2]



[3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083740

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/11(2006.01)i, C07F7/04(2006.01)i, C07F7/18(2006.01)i, C08G77/14(2006.01)i, C08G77/26(2006.01)i, C08G77/28(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)

G03F7/11, C07F7/04, C07F7/18, C08G77/14, C08G77/26, C08G77/28, G03F7/26, H01L21/027

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/033965 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 24 March 2011 (24.03.2011), & US 2012/0178261 A1 & EP 2479615 A1 & CN 102498440 A & TW 201127880 A & KR 10-2012-0083371 A	1-15
A	WO 2011/102470 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 25 August 2011 (25.08.2011), & US 2012/0315765 A1 & EP 2538276 A1 & CN 102754034 A & KR 10-2013-0009764 A & TW 201202854 A	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 February, 2014 (24.02.14)

Date of mailing of the international search report
04 March, 2014 (04.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083740

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 2010-085912 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), & US 2010/0086870 A1 & EP 2172807 A1 & KR 10-2010-0038062 A & TW 201030096 A	1-15
A	JP 2010-085878 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), (Family: none)	1-15
A	JP 2009-244722 A (JSR Corp.), 22 October 2009 (22.10.2009), (Family: none)	1-15
A	JP 2009-282524 A (Honeywell International Inc.), 03 December 2009 (03.12.2009), & US 6268457 B1 & EP 1478682 A & WO 2000/077575 A1 & KR 10-0897575 B1 & CN 1615332 A	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083740

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:

The inventions of claims 1-14 and the invention of claim 15 have no same or corresponding special technical feature as indicated below.

(Invention 1) claims 1-14

(Continued to 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/JP2013/083740

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

A resist underlayer film-forming composition for lithography, which contains, as silanes, hydrolyzable silanes, hydrolysis products thereof or hydrolysis-condensation products thereof, and wherein the hydrolyzable silanes include a hydrolyzable silane represented by formula (1) or a combination of a hydrolyzable silane represented by formula (1) and a hydrolyzable silane represented by formula (2), with the hydrolyzable silane represented by formula (1) or the combination of a hydrolyzable silane represented by formula (1) and a hydrolyzable silane represented by formula (2) being contained in an amount of less than 50% by mole of all the silanes.

(Invention 2) claim 15

A silane compound represented by formula (A).

Claim 15 is not relevant to an invention which involves all of the matters to define the invention in claim 1 and which has a same category.

Further, as a result of the search which has been carried out with respect to claims classified into Invention 1, claim 15 is not relevant to an invention on which it is substantially possible to carry out a search without an additional prior-art search and judgment, and there is no other reason for that it can be considered that it is efficient to carry out a search on claim 15 together with claims 1-14, and consequently, it is impossible to classify claim 15 into Invention 1.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/11(2006.01)i, C07F7/04(2006.01)i, C07F7/18(2006.01)i, C08G77/14(2006.01)i, C08G77/26(2006.01)i, C08G77/28(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（I P C））

Int.Cl. G03F7/11, C07F7/04, C07F7/18, C08G77/14, C08G77/26, C08G77/28, G03F7/26, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
A	WO 2011/033965 A1（日産化学工業株式会社）2011.03.24, & US 2012/0178261 A1 & EP 2479615 A1 & CN 102498440 A & TW 201127880 A & KR 10-2012-0083371 A	1 - 1 5
A	WO 2011/102470 A1（日産化学工業株式会社）2011.08.25, & US 2012/0315765 A1 & EP 2538276 A1 & CN 102754034 A & KR 10-2013-0009764 A & TW 201202854 A	1 - 1 5
A	JP 2010-085912 A（信越化学工業株式会社）2010.04.15,	1 - 1 5

☒ 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

2 4 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

外川 敬之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

2 H

3 7 1 8

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
	& US 2010/0086870 A1 & EP 2172807 A1 & KR 10-2010-0038062 A & TW 201030096 A	
A	JP 2010-085878 A (東京応化工業株式会社) 2010. 04. 15, (ファミリーなし)	1 - 1 5
A	JP 2009-244722 A (J S R株式会社) 2009. 10. 22, (ファミリーなし)	1 - 1 5
A	JP 2009-282524 A (ハネウエル・インターナショナル・インコーポ レーテッド) 2009. 12. 03, & US 6268457 B1 & EP 1478682 A & WO 2000/077575 A1 & KR 10-0897575 B1 & CN 1615332 A	1 - 1 5

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（PCT17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PCT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。

請求項1－14に係る発明と、請求の範囲15に係る発明とは、以下に示すように、同一の又は対応する特別な技術的特徴を有しない。

（発明1）請求項1－14

シランとして加水分解性シラン、その加水分解物、又はその加水分解縮合物を含み、該加水分解性シランが式（1）で示される加水分解性シラン、又は式（1）で示される加水分解性シランと式（2）で示される加水分解性シランとの組み合わせからなる加水分解性シランを含み、且つ該式（1）で示される加水分解性シラン、又は式（1）で示される加水分解性シランと式（2）で示される加水分解性シランとの組み合わせからなる加水分解性シランが全シランの50モル%未満含まれる、リソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物。（続く）

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。

第Ⅲ欄の続き

(発明 2) 請求項 1 5

式 (A) で示されるシラン化合物。

請求項 1 5 は、請求項 1 の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。そして、請求項 1 5 は、発明 1 に区分された請求項について調査した結果、実質的に追加的な先行技術調査や判断を必要とすることなく調査を行うことが可能である発明ではなく、請求項 1 - 1 4 とまとめて調査を行うことが効率的であるといえる他の事情もないから、請求項 1 5 を発明 1 に区分することはできない。