

(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
2011年9月1日(01.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2011/105368 A1

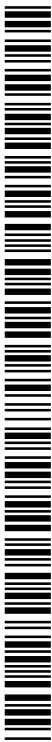
- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
C08G 77/26 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/053837
 - (22) 国際出願日: 2011年2月22日(22.02.2011)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2010-039787 2010年2月25日(25.02.2010) JP
 - (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL 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; および
 - (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菅野 裕太 (KANNO, Yuta) [JP/JP]; 〒9392753 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) [JP/JP]; 〒9392753 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). 柴山 亘 (SHIBAYAMA, Wataru) [JP/JP]; 〒9392753 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). 武田 諭 (TAKEDA, Satoshi) [JP/JP]; 〒9392753 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番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SILICON-CONTAINING RESIST UNDERLAYER-FORMING COMPOSITION CONTAINING AMIC ACID

(54) 発明の名称: アミック酸を含むシリコン含有レジスト下層膜形成組成物

(57) Abstract: Disclosed is a lithography resist underlayer-forming composition for forming a resist underlayer that can be used as a hard mask. As the silane compound, the lithography resist underlayer-forming composition contains a hydrolyzable organosilane, a hydrolyzate thereof, or the hydrolysis condensation product thereof, wherein said silane compound includes a silane compound containing both an amide bond in the molecule and an organic group, which itself contains a carboxylate moiety, a carboxylic acid ester moiety or both. In one lithography resist underlayer-forming composition, the silane compound that contains both an amide bond and an organic group, which itself contains a carboxylate moiety, a carboxylic acid ester moiety or both, is present in a molar ratio of no greater than 5 mol% relative to the total amount of silane compound. In another lithography resist underlayer-forming composition, the silane compound that contains both an amide bond and an organic group, which itself contains a carboxylate moiety, a carboxylic acid ester moiety or both, is present in a molar ratio of between 0.5 and 4.9 mol% relative to the total amount of silane compound.

(57) 要約: 【課題】 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。【解決手段】 シラン化合物として加水分解性オルガノシラン、その加水分解物、又はその加水分解縮合物を含む組成物であって、該シラン化合物はその分子中にアミド結合と、カルボン酸部分若しくはカルボン酸エステル部分又はその両者を含む有機基を含むシラン化合物を含むものであるリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。前記シラン化合物全体中に、アミド結合と、カルボン酸部分若しくはカルボン酸エステル部分又はその両者を含む有機基を含むシラン化合物の割合が5モル%未満の割合で存在するリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。前記シラン化合物全体中に、アミド結合と、カルボン酸部分若しくはカルボン酸エステル部分又はその両者を含む有機基を含むシラン化合物の割合が0.5乃至4.9モル%の割合で存在するリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。



WO 2011/105368 A1

明 細 書

発明の名称：

アミック酸を含む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。

[0003] また、半導体基板とフォトレジストとの間の下層膜として、シリコンやチタン等の金属元素を含むハードマスクとして知られる膜を使用することが行なわれている（例えば、特許文献1参照）。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有るため、それらのドライエッチングによって除去される速度は、ドライエッチングに使用されるガス種に大きく依存する。そして、ガス種を適切に選択することにより、フォトレジスト

の膜厚の大きな減少を伴うことなく、ハードマスクをドライエッチングによって除去することが可能となる。このように、近年の半導体装置の製造においては、反射防止効果を初め、さまざまな効果を達成するために、半導体基板とフォトリソトの間にレジスト下層膜が配置されるようになってきている。そして、これまで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。

[0004] 半導体基板とフォトリソ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（例えば、特許文献1参照）。この場合、レジストとハードマスクでは、その構成成分に大きな違いがあるため、それらのドライエッチングによって除去される速度は、ドライエッチングに使用されるガス種に大きく依存する。そして、ガス種を適切に選択することにより、フォトリソ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トの間にレジスト下層膜が配置されるようになってきている。そして、これまで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。

シリコンとシリコンの結合を有する化合物を用いた組成物やパターン形成方法が知られている（例えば、特許文献2参照）。

また、ジカルボキシイミド構造を有するシリコン含有上面反射防止膜が記載されている（例えば、特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平11-258813号公報

特許文献2：特開平10-209134号公報

特許文献3：特表2008-519297号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 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用レジスト下層膜形成組成物を提供することにある。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用レジスト下層膜形成組成物を提供することにある。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にある。

そして、本発明の目的は該リソグラフィ用レジスト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、シラン化合物として、加水分解性オルガノシラン、その加水分解物、その加水分解縮合物又はそれらの混合物を含むリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物であって、該シラン化合物はその分子中にアミド結合と、カルボン酸部分若しくはカルボン酸エステル部分又はその両者とを含む有機基を含むシラン化合物を含むものであるリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物、

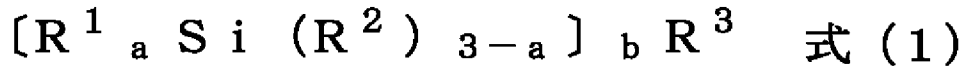
第2観点として、前記シラン化合物全体中に、アミド結合と、カルボン酸部分若しくはカルボン酸エステル部分又はその両者とを含む有機基を含むシラン化合物の割合が5モル%未満である第1観点到記載のリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物、

第3観点として、前記シラン化合物全体中に、アミド結合と、カルボン酸部分若しくはカルボン酸エステル部分又はその両者とを含む有機基を含むシラン化合物の割合が0.5乃至4.9モル%である第1観点到記載のリソグラフィ

ラフィー用レジスト下層膜形成組成物、

第4観点として、前記加水分解性オルガノシランが式(1)：

[化1]



(式中R³は、アミド結合と、カルボン酸部分若しくはカルボン酸エステル部分又はその両者と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基を表す。R¹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基を表す。R²はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子を表す。aは0又は1の整数を表し、bは1又は2の整数を表す。)で表される化合物である第1観点乃至第3観点のいずれか一つに記載の組成物、

第5観点として、式(2)：

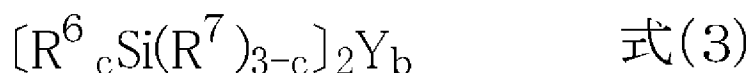
[化2]



(式中R⁴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、アルコキシアリール基、アシルオキシアリール基、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基を表し、R⁵はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子を表し、aは0乃至3の整数を表す。)で表される有機ケイ素化合物、

及び式(3)：

[化3]



(式中 R^6 はアルキル基を表し、 R^7 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子を表し、 Y はアルキレン基又はアリーレン基を表し、 b は0又は1の整数を表し、 c は0又は1の整数を表す。)で表される有機ケイ素化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種と、

上記式(1)で表される加水分解性オルガノシランとの組み合わせ、それらの加水分解物、又はそれらの加水分解縮合物とを含む、第1観点乃至第4観点のいずれか一つに記載の組成物、

第6観点として、上記式(1)で表される加水分解性オルガノシランの加水分解縮合物、又は上記式(1)で表される加水分解性オルガノシランと式(2)で表される化合物との加水分解縮合物をポリマーとして含む第1観点乃至第5観点のいずれか一つに記載の組成物、

第7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6観点のいずれか一つに記載の組成物、

第8観点として、更に水を含む第1観点乃至第7観点のいずれか一つに記載の組成物、

第9観点として、第1観点乃至第8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10観点として、第1観点乃至第8観点のいずれか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、露光後に前記レジスト膜を現像しパターン化されたレジスト膜を得る工程、前記パターン化されたレジスト膜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膜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、及び

第11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8観点のいずれか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、露光後に前記レジスト膜を現像しパターン化されたレジスト膜を得る工程、前記パターン化されたレジスト膜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である。

発明の効果

[0008] 上記式(1)で表される化合物中のアルコキシ基やアシロキシ基、ハロゲン原子等の加水分解性基は加水分解乃至部分加水分解し、その後のシラノール基の縮合反応により、主鎖としてポリシロキサン構造を有するポリマーを形成する。このポリシロキサン構造により、該ポリマーを含むレジスト下層膜は酸素系ドライエッチングガスに対してドライエッチング耐性が高いものである。またこのポリマーは、炭素-窒素結合や、炭素-酸素結合を有するものである。該構成により、前記ポリマーを含む膜は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膜に転写することができる。これらの特性により、前記ポリマーを含有する本発明のレジスト下層膜形成組成物から形成されたレジスト下層膜はハードマスクとして機能し得る。

また、本発明の半導体装置の製造方法によると、従来のレジスト下層膜を用いた場合よりも上層のレジストパターンをレジスト下層膜に正確に転写することが可能となるため、良好なレジストパターンの形状が得られる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明では基板上にレジスト下層膜を塗布法により形成するか、又は基板上の有機下層膜を介してその上にレジスト下層膜を塗布法により形成し、そのレジスト下層膜上にレジスト膜(例えば、フォトレジスト、電子線レジスト)を形成する。そして、露光と現像によりレジストパターンを形成し、そのレジストパターン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。

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。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）の順で被覆される。有機系成分の膜と無機系成分の膜はエッチングガスの選択によりドライエッチング速度が大きく異なり、有機系成分の膜は酸素系ガスでドライエッチング速度が高くなり、無機系成分の膜はハロゲン含有ガスでドライエッチング速度が高くなる。

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。

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）の構造中のアルコキシ基やアシロキシ基、ハロゲン原子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はハードマスクとしての十分な機能を有している。

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。

そして、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。

本発明のレジスト下層膜が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。

そして良好なレジストパターン形状を形成することができる。

[0010] 本発明はシラン化合物として加水分解性オルガノシラン、その加水分解物、又はその加水分解縮合物を含むリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物であって、該シラン化合物はその分子中にアミド結合と、カルボン酸部分若しくはカルボン酸エステル部分又はその両者とを含む有機基を含むシラン化合物を含むものであるリソグラフィ用レジスト下層膜形成組成物である。

該加水分解性オルガノシランはその分子中にアミド結合と、カルボン酸部分若しくはカルボン酸エステル部分又はその両者とを含む有機基を有すると記載されているがそれは、該シラン分子中にアミド結合とカルボン酸部分の組み合わせ（アミック酸構造）、又はアミド結合とカルボン酸エステル部分（アミック酸エステル構造）のいずれか、またはその両方を有するものである。

[0011] 前記シラン化合物全体中に、アミド結合と、カルボン酸部分若しくはカルボン酸エステル部分又はその両者とを含む有機基を含むシラン化合物は、5モル%未満、例えば0.5乃至4.9モル%、0.5乃至1.0モル%、又は0.5乃至0.999モル%の割合で含有することができる。

そして上述の加水分解性オルガノシラン、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。加水分解性オルガノ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アミド結合と、カルボン酸部分若しくはカルボン酸エステル部分又はその両者とを含む有機基が結合している。

[0012] 本発明のレジスト下層膜形成組成物は、アミド結合と、カルボン酸部分若しくはカルボン酸エステル部分又はその両者とを含む有機基を有する加水分解性オルガノシラン、その加水分解物、又はその加水分解縮合物と、溶剤を含む。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0.5乃至50質量%、又は1乃至30質量%、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オルガノシラン、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。

[0013] 本発明に用いられる加水分解性オルガノシランは式(1)で表される構造を有する。

R^3 はアミド結合と、カルボン酸部分若しくはカルボン酸エステル部分又はその両者と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基を表す。 R^1 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基を表す。 R^2 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子基を表す。 a は0又は1の整数を表し、 b は1又は2の整数を表す。

[0014] 式(1)中の R^1 においてアルキル基は直鎖又は分枝を有する炭素原子数1

乃至10のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、1-メチル-*n*-ブチル基、2-メチル-*n*-ブチル基、3-メチル-*n*-ブチル基、1, 1-ジメチル-*n*-プロピル基、1, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、2, 2-ジメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-*n*-プロピル基、*n*-ヘキシル基、1-メチル-*n*-ペンチル基、2-メチル-*n*-ペンチル基、3-メチル-*n*-ペンチル基、4-メチル-*n*-ペンチル基、1, 1-ジメチル-*n*-ブチル基、1, 2-ジメチル-*n*-ブチル基、1, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、2, 2-ジメチル-*n*-ブチル基、2, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、3, 3-ジメチル-*n*-ブチル基、1-エチル-*n*-ブチル基、2-エチル-*n*-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、1, 2, 2-トリメチル-*n*-プロピル基、1-エチル-1-メチル-*n*-プロピル基及び1-エチル-2-メチル-*n*-プロピル基等が挙げられる。

[0015] またアルキル基としては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

ロピルーシクロプロピル基、1, 2, 2-トリメチルーシクロプロピル基、1, 2, 3-トリメチルーシクロプロピル基、2, 2, 3-トリメチルーシクロプロピル基、1-エチルー2-メチルーシクロプロピル基、2-エチルー1-メチルーシクロプロピル基、2-エチルー2-メチルーシクロプロピル基及び2-エチルー3-メチルーシクロプロピル基等が挙げられる。

[0016] アリール基としては炭素原子数6乃至20のアリール基が挙げられ、例えばフェニル基、*o*-メチルフェニル基、*m*-メチルフェニル基、*p*-メチルフェニル基、*o*-クロロフェニル基、*m*-クロロフェニル基、*p*-クロロフェニル基、*o*-フルオロフェニル基、*p*-メルカプトフェニル基、*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。

[0017] アルケニル基としては炭素原子数2乃至10のアルケニル基が挙げられ、例えばエテニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-メチルー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-メチルー1-プロペニル基、2-メチルー2-プロペニル基、1-エチルエテニル基、1-メチルー1-プロペニル基、1-メチルー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-メチルー1-ブテニル基、1-メチルー2-ブテニル基、1-メチルー3-ブテニル基、2-エチルー2-プロペニル基、2-メチルー1-ブテニル基、2-メチルー2-ブテニル基、2-メチルー3-ブテニル基、3-メチルー1-ブテニル基、3-メチルー2-ブテニル基、3-メチルー3-ブテニル基、1, 1-ジメチルー2-プロペニル基、1-*i*-プロピルエテニル基、1, 2-ジメチルー1-プロペニル基、1, 2-ジメチルー2-プロペニル基、1-シクロペンテニル基、2

ーシクロペンテニル基、3ーシクロペンテニル基、1ーヘキセニル基、2ーヘキセニル基、3ーヘキセニル基、4ーヘキセニル基、5ーヘキセニル基、1ーメチルー1ーペンテニル基、1ーメチルー2ーペンテニル基、1ーメチルー3ーペンテニル基、1ーメチルー4ーペンテニル基、1ーnーブチルエテニル基、2ーメチルー1ーペンテニル基、2ーメチルー2ーペンテニル基、2ーメチルー3ーペンテニル基、2ーメチルー4ーペンテニル基、2ーnープロピルー2ープロペニル基、3ーメチルー1ーペンテニル基、3ーメチルー2ーペンテニル基、3ーメチルー3ーペンテニル基、3ーメチルー4ーペンテニル基、3ーエチルー3ーブテニル基、4ーメチルー1ーペンテニル基、4ーメチルー2ーペンテニル基、4ーメチルー3ーペンテニル基、4ーメチルー4ーペンテニル基、1, 1ージメチルー2ーブテニル基、1, 1ージメチルー3ーブテニル基、1, 2ージメチルー1ーブテニル基、1, 2ージメチルー2ーブテニル基、1, 2ージメチルー3ーブテニル基、1ーメチルー2ーエチルー2ープロペニル基、1ーsーブチルエテニル基、1, 3ージメチルー1ーブテニル基、1, 3ージメチルー2ーブテニル基、1, 3ージメチルー3ーブテニル基、1ーiーブチルエテニル基、2, 2ージメチルー3ーブテニル基、2, 3ージメチルー1ーブテニル基、2, 3ージメチルー2ーブテニル基、2, 3ージメチルー3ーブテニル基、2ーiープロピルー2ープロペニル基、3, 3ージメチルー1ーブテニル基、1ーエチルー1ーブテニル基、1ーエチルー2ーブテニル基、1ーエチルー3ーブテニル基、1ーnープロピルー1ープロペニル基、1ーnープロピルー2ープロペニル基、2ーエチルー1ーブテニル基、2ーエチルー2ーブテニル基、2ーエチルー3ーブテニル基、1, 1, 2ートリメチルー2ープロペニル基、1ーtーブチルエテニル基、1ーメチルー1ーエチルー2ープロペニル基、1ーエチルー2ーメチルー1ープロペニル基、1ーエチルー2ーメチルー2ープロペニル基、1ーiープロピルー1ープロペニル基、1ーiープロピルー2ープロペニル基、1ーメチルー2ーシクロペンテニル基、1ーメチルー3ーシクロペンテニル基、2ーメチルー1ーシクロペンテニル基、2ーメチルー

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。

またこれらにフッ素、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。

[0018] エポキシ基を有する有機基としては、グリシドキシメチル基、グリシドキシエチル基、グリシドキシプロピル基、グリシドキシブチル基、エポキシシクロヘキシル基等が挙げられる。

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

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基、メタクリロイルプロピル基等が挙げられる。

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

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

[0019] 式(1)のR²において炭素原子数1乃至20のアルコキシ基としては、炭素原子数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

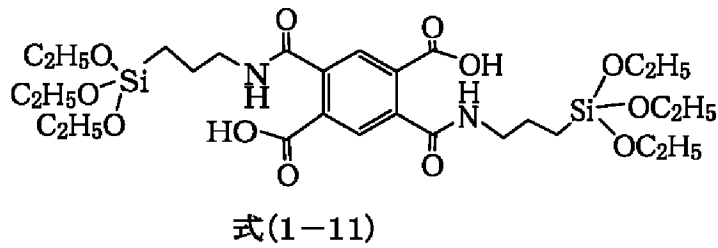
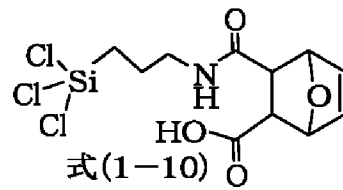
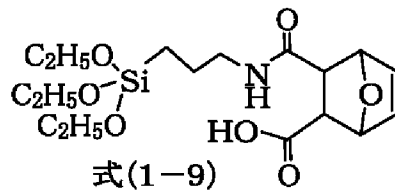
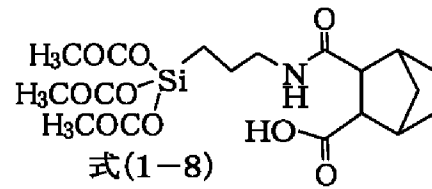
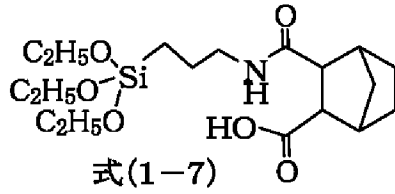
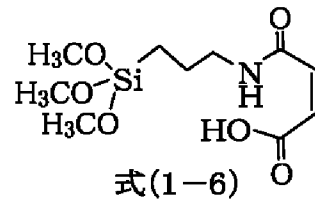
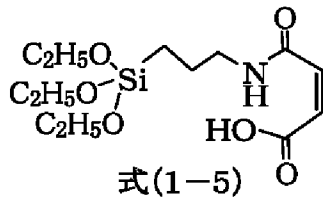
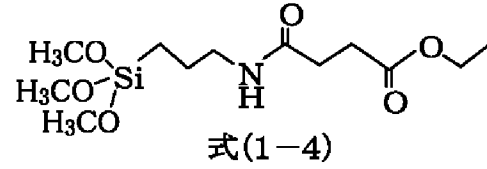
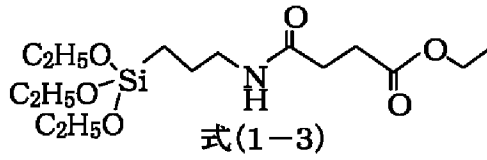
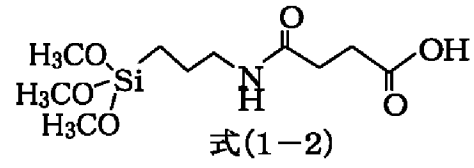
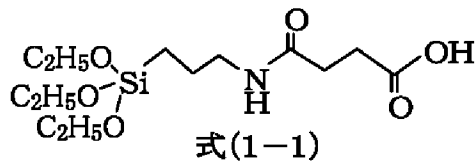
ーメチルー n ーペンチロキシ基、2ーメチルー n ーペンチロキシ基、3ーメチルー n ーペンチロキシ基、4ーメチルー n ーペンチロキシ基、1, 1ージメチルー n ーブトキシ基、1, 2ージメチルー n ーブトキシ基、1, 3ージメチルー n ーブトキシ基、2, 2ージメチルー n ーブトキシ基、2, 3ージメチルー n ーブトキシ基、3, 3ージメチルー n ーブトキシ基、1ーエチルー n ーブトキシ基、2ーエチルー n ーブトキシ基、1, 1, 2ートリメチルー n ープロポキシ基、1, 2, 2ートリメチルー n ープロポキシ基、1ーエチルー1ーメチルー n ープロポキシ基及び1ーエ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

[0020] 式(1)の R^2 において炭素原子数1乃至20のアシルオキシ基は、例えば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- n -ブチルカルボニルオキシ基、2-メチル- n -ブチルカルボニルオキシ基、3-メチル- n -ブチルカルボニルオキシ基、1, 1-ジメチル- n -プロピルカルボニルオキシ基、1, 2-ジメチル- n -プロピルカルボニルオキシ基、2, 2-ジメチル- n -プロピルカルボニルオキシ基、1-エチル- 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- n -ペンチルカルボニルオキシ基、2-メチル- n -ペンチルカルボニルオキシ基、3-メチル- n -ペンチルカルボニルオキシ基、4-メチル- n -ペンチルカルボニルオキシ基、1, 1-ジメチル- n -ブチルカルボニルオキシ基、1, 2-ジメチル- 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。

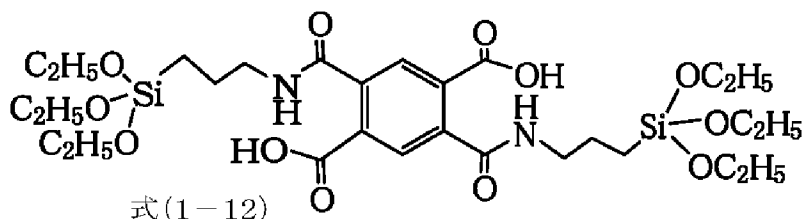
式(1)中の R^2 のハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

[0021] 式(1)で表される加水分解性オルガノシランは以下に例示することができる。

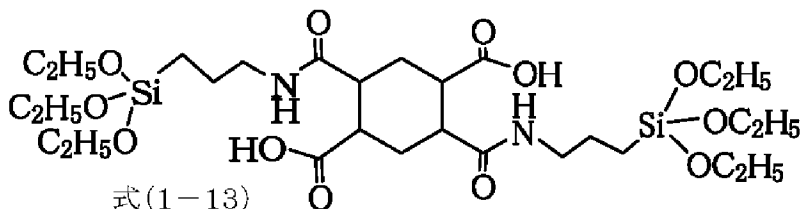
[化4]



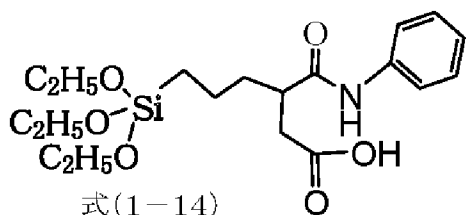
[化5]



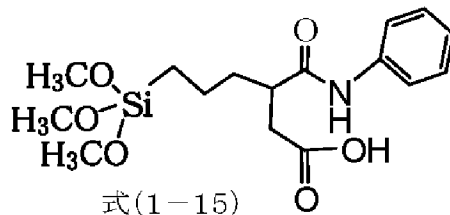
式(1-12)



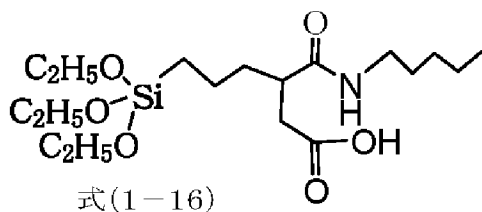
式(1-13)



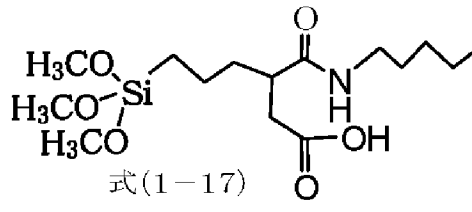
式(1-14)



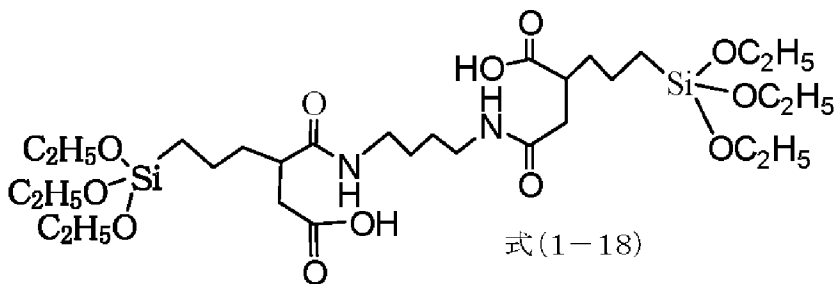
式(1-15)



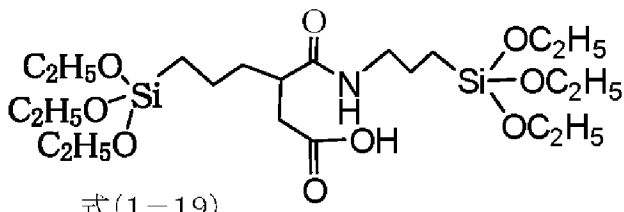
式(1-16)



式(1-17)

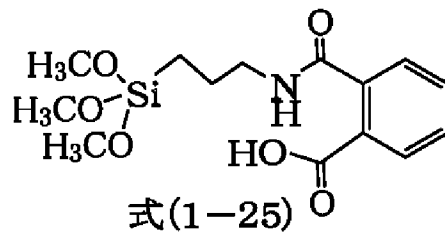
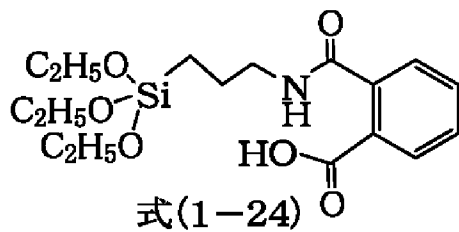
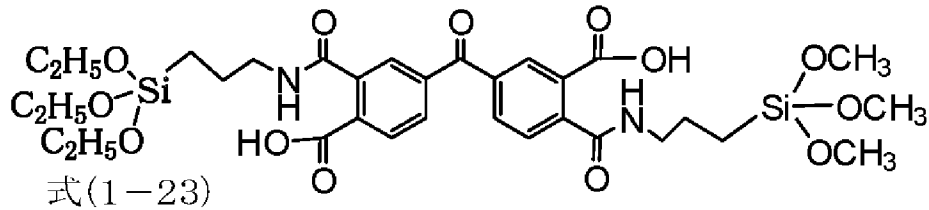
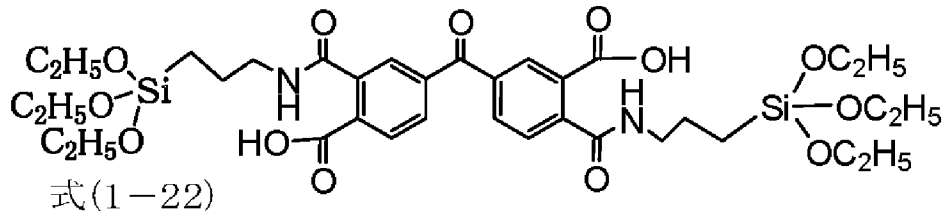
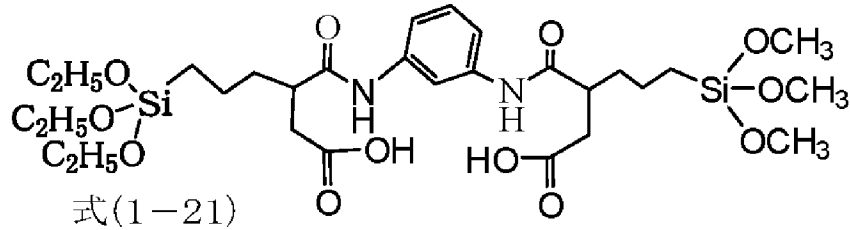
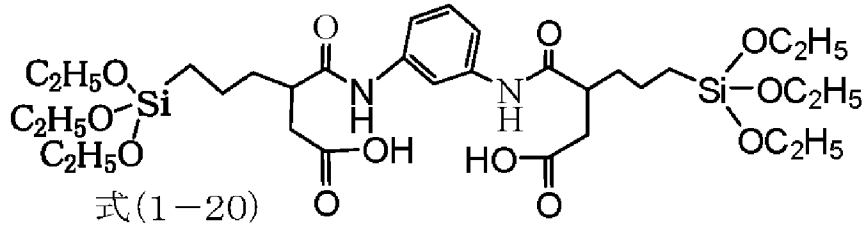


式(1-18)



式(1-19)

[化6]



[0022] 式(1)で表される加水分解性オルガノシランは、市販品を用いることができるが合成することもできる。

例えば、アミノシランと酸無水物との反応によって合成することができる。

本発明では式(1)で表される加水分解性オルガノシランと、式(2)及び式(3)で表される化合物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を併用して使用することができる。

[0023] すなわち、式（１）で表される加水分解性オルガノシラン、その加水分解物、又はその加水分解縮合物と、式（２）で表される有機ケイ素化合物及び式（３）で表される有機ケイ素化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種の有機ケイ素化合物、その加水分解物及びその加水分解縮合物とを併用して使用することができる。

上記の式（１）で表される加水分解性オルガノシランと、式（２）で表される有機ケイ素化合物及び／又は式（３）で表される有機ケイ素化合物との割合はモル比で１：０乃至１：２００の範囲で使用することができる。良好なレジスト形状を得るためには式（１）で表される加水分解性オルガノシランと、式（２）で表される有機ケイ素化合物及び／又は式（３）で表される有機ケイ素化合物との割合はモル比で１：１９９乃至１：１９の範囲で用いることができる。

[0024] 式（２）で表される有機ケイ素化合物及び式（３）で表される有機ケイ素化合物から成る群より選ばれる有機ケイ素化合物は式（２）で表される有機ケイ素化合物を使用することが好ましい。

これらは加水分解縮合物（ポリオルガノシロキサンのポリマー）として使用することが好ましく、式（１）で表される加水分解性オルガノシランと式（２）で表される有機ケイ素化合物との加水分解縮合物（ポリオルガノシロキサンのポリマー）を用いることが好ましい。

式（２）で表される有機ケイ素化合物及び式（３）で表される有機ケイ素化合物中の R^4 、 R^5 、 R^6 、及び R^7 で表されるアルキル基、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、又はハロゲン原子は、上述式（１）に記載されたものを例示することができる。アルコキシアリール基、アシルオキシアリール基を有する有機基は上記アルコキシ基やアシルオキシ基とアリール基との組み合わせを用いることができる。

[0025] 式(2)で表される有機ケイ素化合物は例えば、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、テトラアセトキシシラン、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、メチルトリアセトキシシラン、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、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、フェ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

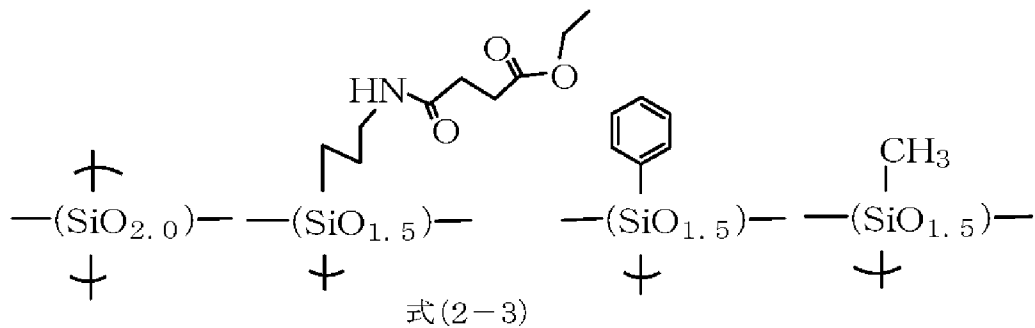
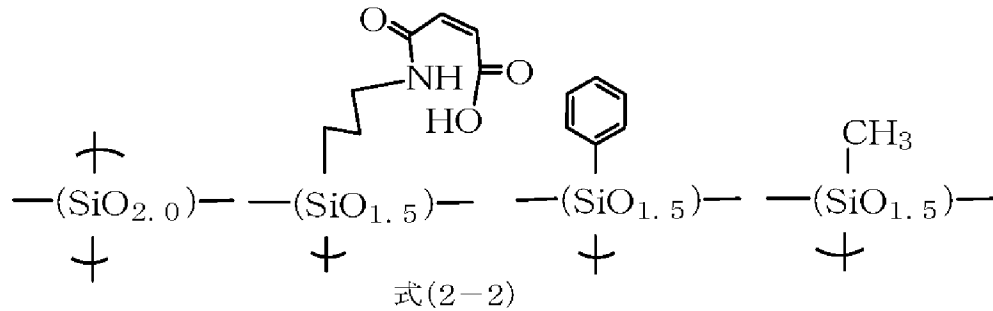
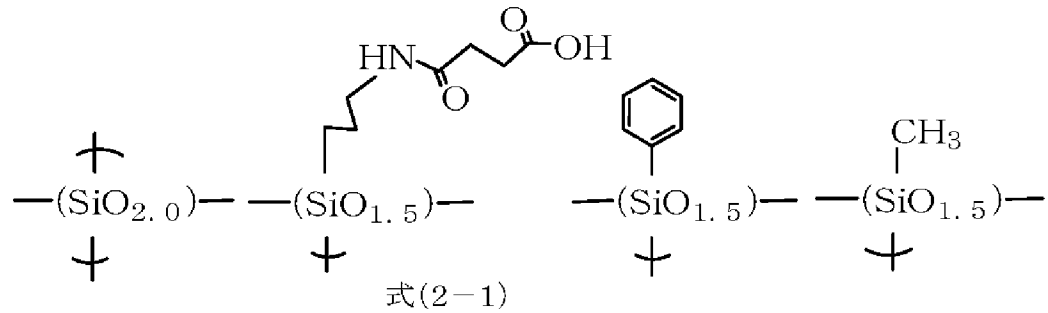
トリクロロシラン、エトキシフェニルトリメトキシシラン、エトキシフェニルトリエトキシシラン、エトキシフェニルトリアセトキシシラン、エトキシフェニルトリクロロシラン、エトキシベンジルトリメトキシシラン、エトキシベンジルトリエトキシシラン、エトキシベンジルトリアセトキシシラン、エトキシベンジルトリクロロシラン、イソプロポキシフェニルトリメトキシシラン、イソプロポキシフェニルトリエトキシシラン、イソプロポキシフェニルトリアセトキシシラン、イソプロポキシフェニルトリクロロシラン、イソプロポキシベンジルトリメトキシシラン、イソプロポキシベンジルトリエトキシシラン、イソプロポキシベンジルトリアセトキシシラン、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、アセトキシフェニルトリメトキシシラン、アセトキシフェニルトリエトキシシラン、 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。

[0026] 式(3)で表される有機ケイ素化合物は例えば、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。

[0027] 式(1)で表される加水分解性オルガノシランと式(2)で表される有機ケイ素化合物との加水分解縮合物の具体例として、以下の単位構造を有する縮合物が例示される。

[化7]



[0028] 式(1)で表される加水分解性オルガノシランの加水分解縮合物(ポリオルガノシロキサン)、又は式(1)の加水分解性オルガノシランと式(2)で表される有機ケイ素化合物及び/又は式(3)で表される有機ケイ素化合物との加水分解縮合物(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1000000の縮合物として得ることができる。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ShodexKF803L、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1.0ml/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。

[0029] 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。

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。

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。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。

[0030] 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 n -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ i -プロポキシ・ビス(アセチルアセトナート)チタン、ジ n -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・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*sec*-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*sec*-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*sec*-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*sec*-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*

ープロポキシ・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－s e c－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－s e c－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、トリー－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、トリー－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、トリー－n－ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリー－s e c－ブトキシ・モノ（エチルアセトアセテート）ジルコニウム、トリー－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－s e c－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－s e c－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; などを挙げるができる。

[0031] 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、シュウ酸、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、ミキミ酸、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、リン酸等を挙げるができる。

[0032] 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ヒドロオキシド等を挙げるができる。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。

[0033] 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、ヘキサジオール-2, 5、ヘプタンジオール-2, 4、2-エチルヘキサジオール-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、メチルーi-ブチルケトン、メチルーn-ペンチルケトン、エチルーn-ブチルケトン、メチルー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；

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、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

ーペンチル、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

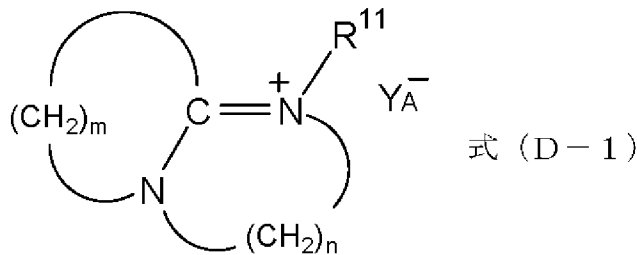
ン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオン（1， 1， 3-トリメチルー2-ノルボルネン）等のケトン系溶媒が溶液の保存安定性の点で好ましい。

[0034] 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。

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。

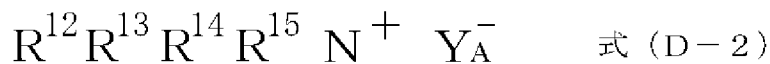
アンモニウム塩としては、式（D-1）：

[化8]



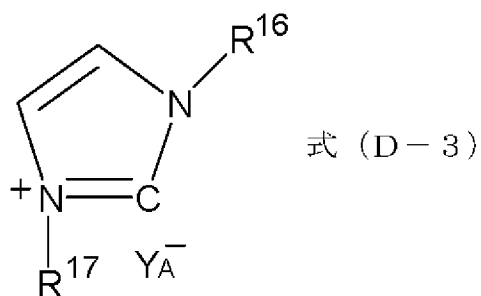
（但し、 m は2乃至11、 n は2乃至3の整数を、 R^{11} はアルキル基又はアリール基を、 Y_A^- は陰イオンを表す。）で表される構造を有する第4級アンモニウム塩、式（D-2）：

[化9]



（但し、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} はそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を、 N は窒素原子を、 Y_A^- は陰イオンを表し、且つ R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} はそれぞれ独立してC-N結合により窒素原子と結合されているものである）で表される構造を有する第4級アンモニウム塩、式（D-3）：

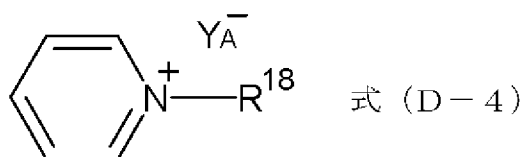
[化10]



(但し、 R^{16} 及び R^{17} はそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を、 Y_A^- は陰イオンを表す) の構造を有する第4級アンモニウム塩、

式 (D-4) :

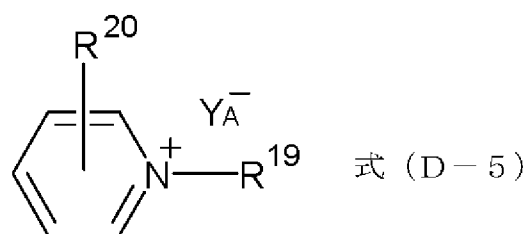
[化11]



(但し、 R^{18} はアルキル基又はアリール基を表し、 Y_A^- は陰イオンを表す) の構造を有する第4級アンモニウム塩、

式 (D-5) :

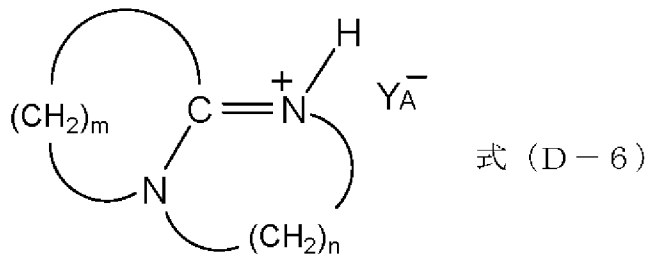
[化12]



(但し、 R^{19} 及び R^{20} はアルキル基又はアリール基を、 Y_A^- は陰イオンを表す) の構造を有する第4級アンモニウム塩、

式 (D-6) :

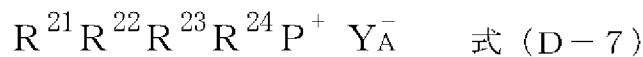
[化13]



(但し、 m は2乃至11を表し、 n は2乃至3の整数を表し、 H は水素原子を表し、 Y_A^- は陰イオンを表す)の構造を有する第3級アンモニウム塩が挙げられる。

[0035] また、ホスホニウム塩としては、式 (D-7) :

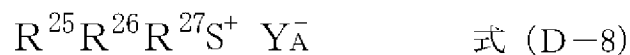
[化14]



(但し、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、及び R^{24} はそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を表し、 P はリン原子を表し、 Y_A^- は陰イオンを表し、且つ R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、及び R^{24} はそれぞれ独立してC-P結合によりリン原子と結合されているものである)で表される第4級ホスフォニウム塩が挙げられる。

[0036] また、スルホニウム塩としては、式 (D-8) :

[化15]



(但し、 R^{25} 、 R^{26} 、及び R^{27} はそれぞれ独立してアルキル基又はアリール基を表し、 S は硫黄原子を表し、 Y_A^- は陰イオンを表し、且つ R^{25} 、 R^{26} 、及び R^{27} はそれぞれ独立してC-S結合により硫黄原子と結合されているものである)で表される第3級スルホニウム塩が挙げられる。

[0037] 上記の式 (D-1) で表される化合物は、アミンから誘導される第4級アンモニウム塩を表し、 m は2乃至11を表し、 n は2乃至3の整数を表す。この第4級アンモニウム塩の R^{11} は炭素原子数1乃至18のアルキル基又はアリール基を表し、好ましくは2乃至10のアルキル基又は炭素原子数6乃

至 18 のアリール基を表し、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_A^-) としては、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できる。

[0038] 上記の式 (D-2) で表される化合物は、 $R^{12}R^{13}R^{14}R^{15}N^+ Y_A^-$ で表される第 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^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} はそれぞれ独立して炭素原子数 1 乃至 18 のアルキル基又は炭素原子数 6 乃至 18 のアリール基を表すかまたは (D-2) で表される化合物は 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を表す。陰イオン (Y_A^-) 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できる。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。

[0039] 上記の式 (D-3) で表される化合物は、1-置換イミダゾールから誘導される第 4 級アンモニウム塩を表し、 R^{16} 及び R^{17} の炭素原子数は 1 乃至 18 であり、 R^{16} 及び R^{17} の炭素原子数の総和が 7 以上であることが好ましい。例えば R^{16} としてはメチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基、ベンジル基を、 R^{17} としてはベンジル基、オクチル基、オクタデシル基を例示する事ができる。陰イオン (Y_A^-) としては、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

基を挙げることができる。この化合物は、市販品で入手する事もできるが、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。

[0040] 上記の式(D-4)で表される化合物は、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^{18} は炭素原子数1乃至18、好ましくは炭素原子数4乃至18のアルキル基又は炭素原子数6乃至18のアリール基を表し、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できる。陰イオン(Y_A^-)としては、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できる。この化合物は、市販品として入手する事もできるが、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とを反応させて製造する事ができる。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できる。

[0041] 上記の式(D-5)で表される化合物は、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^{19} は炭素原子数1乃至18、好ましくは4乃至18のアルキル基又は炭素原子数6乃至18のアリール基を表し、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できる。 R^{20} は炭素原子数1乃至18のアルキル基又は炭素原子数6乃至18のアリール基を表し、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^{20} はメチル基を表す。陰イオン(Y_A^-)としては、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できる。この化合物は市販品として入手する事もできるが、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アルとを反応させて製造する事ができる。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できる。

[0042] 上記の式 (D-6) で表される化合物は、アミンから誘導される第3級アンモニウム塩であり、mは2乃至11、nは2乃至3の整数を表す。また陰イオン (Y_A^-) としては、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できる。式 (D-6) で表される化合物は、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できる。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_A^-) は ($HCOO^-$) を表し、酢酸を使用した場合は、陰イオン (Y_A^-) は (CH_3COO^-) を表す。またフェノールを使用した場合は、陰イオン (Y_A^-) は ($C_6H_5O^-$) を表す。

[0043] 上記の式 (D-7) で表される化合物は、 $R^{21}R^{22}R^{23}R^{24}P^+ Y_A^-$ で表される構造を有する第4級ホスフォニウム塩である。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、及び R^{24} は炭素原子数1乃至18のアルキル基又は炭素原子数6乃至18のアリアル基、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を表すが、好ましくは R^{21} 乃至 R^{24} 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を表し、この3つの置換基としては例えばフェニル基やトリル基を例示する事ができ、また残りの1つの置換基は炭素原子数1乃至18のアルキル基、炭素原子数6乃至18のアリアル基、又はSi-C結合によりケイ素原子と結合しているシリル基である。また陰イオン (Y_A^-) としては、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できる。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 -ブチルホスフォニウム、ハロゲン化テトラ n -プロピルホスフォニウム等のハロゲン化テトラアルキルホスフォニウム、ハロゲン化トリエチルベンジルホスフォニウム等のハロゲン化トリアルキルベンジルホスフォニウム、ハロゲン化トリフェニルメチルホスフォニウム、ハロゲン化トリフェニルエチルホスフォニウム等のハロゲン化トリフェニルモノアルキルホスフォニウム、ハロゲン化トリフェニルベンジルホスフォニウム、ハロゲン化テトラフェニルホスフォニウム、ハロゲン化トリトリルモノアリーールホスフォニウム、或いはハロゲン化トリトリルモノアルキルホスフォニウム（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フォニウム、ハロゲン化トリフェニルエチルホスフォニウム等のハロゲン化トリフェニルモノアルキルホスフォニウム、ハロゲン化トリフェニルベンジルホスフォニウム等のハロゲン化トリフェニルモノアリーールホスフォニウム、ハロゲン化トリトリルモノフェニルホスフォニウム等のハロゲン化トリトリルモノアリーールホスフォニウムや、ハロゲン化トリトリルモノメチルホスフォニウム等のハロゲン化トリトリルモノアルキルホスフォニウム（ハロゲン原子は塩素原子又は臭素原子）が好ましい。

[0044] 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。

[0045] 上記の式（D-8）で表される化合物は、 $R^{25}R^{26}R^{27}S^+ Y_A^-$ で表される構造を有する第3級スルホニウム塩である。 R^{25} 、 R^{26} 、及び R^{27} は炭素原子数1乃至18のアルキル基又は炭素原子数6乃至18のアリーール基、またはS-C結合によりケイ素原子と結合している基を表すが、好ましくは R^{25} 乃至 R^{27} 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

エニル基であり、この3つの置換基としては例えばフェニル基やトリル基を例示する事ができ、また残りの1つの置換基は炭素原子数1乃至18のアルキル基、又は炭素原子数6乃至18のアリール基である。これらのアルキル基、アリール基は上述の中の例示物の該当炭素原子数の官能基を例示することができる。また陰イオン (Y_A^-) としては、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、カルボキシレート ($-COO^-$)、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できる。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ホスフォニウム、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レート、トリ n -プロピルスルホニウムカルボキシレート等のテトラアルキルホスフォニウムカルボキシレート、ジエチルベンジルスルホニウムカルボキシレ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レート、ジフェニルメチルスルホニウムカルボキシレート、ジフェニルエチルスルホニウムカルボキシレ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レート、トリフェニルスルホニウムカルボキシレート、(ハロが挙げられる。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レートが好ましい。

[0046] 硬化触媒の量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。

加水分解性オルガノ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、減圧蒸留等を行うことにより副生成

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は、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。

[0047] 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0.5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。

[0048] 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。

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。

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。

[0049] 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。

[0050] 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。

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romo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。

[0051] 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romo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romoフェニルメタクリレート等が挙げられる。

[0052] 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。

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。

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。

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。

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。

[0053] 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。

[0054] 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。

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1000000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。

[0055] 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。

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。

[0056] 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。

[0057] 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。

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。

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。

光酸発生剤が使用される場合、その割合は、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。

[0058] 界面活性剤は、本発明のリソグラフィ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。

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ェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェ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クコポリマー類、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エート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、商品名エフトップ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。

[0059] 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。

レオロジー調整剤としては、例えばジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ブチルイソデシルフタレート等のフタル酸誘導体、ジノルマルブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート等のアジピン酸誘導体、ジノルマルブチルマレート、ジエチルマレート、ジノニルマレート等のマレイン酸誘導体、メチルオレート、ブチルオレート、テトラヒドロフルフリルオレート等のオレイン酸誘導体、またはノルマルブチルステアレート、グリセリルステアレート等のステアリン酸誘導体を挙げることができる。これらのレオロジー調整剤は、レジスト下層膜形成組成物の全組成物100質量%に対して通常30質量%未満の割合で配合される。

[0060] 接着補助剤としては、例えば、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシ

ラン類、ヘキサメチルジシラザン、N, N' -ビス（トリメチルシリル）ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニ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 -アミノ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等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環式化合物、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア等の尿素又はチオ尿素化合物を挙げることができる。接着補助剤は、レジスト下層膜形成組成物の全組成物100質量%に対して通常5質量%未満、好ましくは2質量%未満の割合で配合される。

[0061] 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、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、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-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン、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、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。

[0062] 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。

半導体装置の製造に使用される基板（例えば、シリコンウエハー基板、シリコン／二酸化シリコン被覆基板、シリコンナイトライド基板、ガラス基板、ITO基板、ポリイミド基板、及び低誘電率材料（low-k材料）被覆基板等）の上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により本発明のレジスト下層膜形成組成物が塗布され、その後、焼成することによりレジスト下層膜が形成される。焼成する条件としては、焼成温度80℃乃至250℃、焼成時間0.3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。

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

[0063] 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。

[0064] 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。

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。

[0065] また、本発明ではレジストとしてフォトレジストに変えて電子線リソグラフィ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。

[0066] 次いで、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。

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。

[0067] 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。

[0068] 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。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用することが可能となる。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。

[0069] 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。

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。

[0070] 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。

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。

[0071] 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レジスト層のポイズニング効果を減少させるためのバリア層等として使用することも可能である。

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。

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。

実施例

[0072] まず、原料に用いる式(1)で表される加水分解性シランの合成を行った。得られた化合物に関しては、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により同定を行った。試料管

: 5 mm、溶媒：重水素化クロロホルム、測定温度：室温、パルス間隔：5 秒、積算回数：32回、基準試料：テトラメチルシラン（TMS）を用いて行った。

[0073] (化合物1の合成)

メカニカルスターラーを付けた200mlの3つ口フラスコに、アミノプロピルトリエトキシシラン20.00gを入れ、水浴で冷やしながら粉末のコハク酸無水物9.04gを入れ、室温にて1日攪拌した。その後、得られた粗生成物をヘキサンにて精製を行い、目的物である化合物1を得た。得られた化合物1は式(1-1)で表される化合物に相当するものであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) : 0.64 ppm (t, 2H)、1.23 ppm (t, 9H)、1.63 ppm (quint, 2H)、2.51 ppm (t, 2H)、2.68 ppm (t, 2H)、3.24 ppm (q, 2H)、3.82 ppm (q, 6H)、6.42 ppm (s, 1H)。

[0074] (化合物2の合成)

メカニカルスターラーを付けた200mlの3つ口フラスコに、アミノプロピルトリエトキシシラン20.00gを入れ、水浴で冷やしながら粉末のマレイン酸無水物8.86gを入れ、室温にて1日攪拌した。その後、得られた粗生成物をヘキサンにて精製を行い、目的物である化合物2を得た。得られた化合物2は式(1-5)で表される化合物に相当するものであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) : 0.68 ppm (t, 2H)、1.23 ppm (t, 9H)、1.74 ppm (quint, 2H)、3.38 ppm (q, 2H)、3.82 ppm (q, 6H)、6.29~6.47 ppm (dd, 2H)、8.22 ppm (s, 1H)。

[0075] (化合物3の合成)

200mlの3つ口フラスコに、アミノプロピルトリエトキシシラン20.00g、トリエチルアミン11.43g、テトラヒドロフラン30.00gを入れ、水浴で冷やしながらエチルコハク酸クロライド14.87g、テトラヒドロフラン20.00gの混合溶液を滴下し、0℃にて1時間攪拌後

、室温にて6時間攪拌した。反応後、溶液をろ過し、テトラヒドロフランをエバポレーターにて減圧除去した。ジクロロエタン100ml加え、水で数回洗浄した。その後、硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過し、溶媒を減圧除去し、目的物である化合物3の粗生成物を得た。減圧蒸留による精製後、目的物である化合物3を得た。得られた化合物3は式(1-3)で表される化合物に相当するものであった。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz) : 0.59 ppm (t, 2H)、1.16~1.24 ppm (m, 12H)、1.60 ppm (quint, 2H)、2.40~2.67 ppm (dt, 4H)、3.22 ppm (q, 2H)、3.78 ppm (q, 6H)、4.11 ppm (q, 2H)、6.00 ppm (s, 1H)。

[0076] (合成例1)

0.32gの化合物1、14.58gのテトラエトキシシラン(TEOS)、0.99gのフェニルトリメトキシシラン(PhTMOS)、4.28gのメチルトリエトキシシラン(MeTEOS)、30.26gのアセトンを100mLのフラスコに入れて溶解し、得られた混合溶液をマグネチックスターラーにて攪拌しながら加温し、還流させた。次に0.01Mの塩酸水溶液6.67gを混合溶液に添加した。240分反応させた後、得られた反応溶液を室温まで冷却した。その後、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20.00g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、加水分解縮合物溶液を得た。その後、加水分解縮合物溶液にプロピレングリコールジエチルエーテルを加え、最終的に、15%の加水分解縮合物溶液を得た。得られたポリマーのGPCによる重量平均分子量はポリスチレン換算で M_w 1600であった。得られたポリマーは式(2-1)で表される単位構造を有するポリマーに相当するものであった。

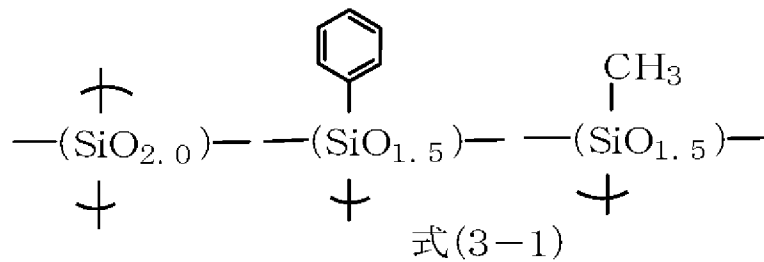
[0077] 合成例1で使用した化合物1に代えて化合物2を使用し、同様の操作により合成例2を得た。合成例1で使用した化合物1に代えて化合物3を使用し、同様の操作により合成例3を得た。また、合成例1で使用した化合物1に

相当する化合物を使用せず、同様の操作を行い比較合成例 1 乃至 2 を得た。
 合成例 1 乃至 3 及び比較合成例 1 乃至 2 の組成物中のシラン化合物の配合割合を表 1 に示す。

合成例 2 では得られたポリマーは式 (2-2) で表される単位構造を有するポリマーに相当し、合成例 3 では得られたポリマーは式 (2-3) で表される単位構造を有するポリマーに相当した。

また、比較合成例 1 乃至 2 で得られたポリマーは下記式 (3-1) で表される単位構造を有するポリマーに相当するものであった。

[化16]



[表1]

表 1

	TEOS モル%	PhTMOS モル%	MeTEOS モル%	式 (1) のシラン モル%
合成例 1	70	5.003	24	0.997 (化合物 1)
合成例 2	70	10.003	19	0.997 (化合物 2)
合成例 3	70	10.003	19	0.997 (化合物 3)
比較合成例 1	70	5	25	
比較合成例 2	70	10	20	

[0078] (実施例 1)

合成例 1 で得られたポリマー溶液 (固形分 15.00 質量パーセント) 20.00 g に、マレイン酸 0.03 g、超純水 19.36 g、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 0.01 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7.02 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 14.89 g、プロピレングリコールモノエチルエーテル 90.64 g を添加してレジスト下層膜材料を調製した。

(実施例 2)

合成例 1 で得られたポリマーの代わりに合成例 2 で得られたポリマー溶液（固形分 15.00 質量パーセント）を用いた以外は実施例 1 と同様の操作にてレジスト下層膜材料を調製した。

(実施例 3)

合成例 1 で得られたポリマーの代わりに合成例 3 で得られたポリマー溶液（固形分 15.00 質量パーセント）を用いた以外は実施例 1 と同様の操作にてレジスト下層膜材料を調製した。

[0079] (実施例 4)

合成例 1 で得られたポリマー溶液（固形分 15.00 質量パーセント）20.00 g に、マレイン酸 0.03 g、超純水 19.36 g、トリフェニルスルホニウムクロライド 0.01 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7.02 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 14.89 g、プロピレングリコールモノエチルエーテル 90.64 g を添加してレジスト下層膜材料を調製した。

[0080] (実施例 5)

合成例 1 で得られたポリマー溶液（固形分 15.00 質量パーセント）20.00 g に、マレイン酸 0.03 g、超純水 19.36 g、トリフェニルスルホニウムマレイン酸塩 0.01 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7.02 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 14.89 g、プロピレングリコールモノエチルエーテル 90.64 g を添加してレジスト下層膜材料を調製した。

[0081] (実施例 6)

合成例 1 で得られたポリマー溶液（固形分 15.00 質量パーセント）20.00 g に、マレイン酸 0.03 g、超純水 19.36 g、N-(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 0.01 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7.02 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 14.89 g、プロピレングリコールモノ

エチルエーテル 90.64 g を添加してレジスト下層膜材料を調製した。

[0082] (比較例 1)

合成例 1 で得られたポリマーの代わりに比較合成例 1 で得られたポリマー溶液 (固形分 15.00 質量パーセント) を用いた以外は実施例 1 と同様の操作にてレジスト下層膜材料を調製した。

[0083] (比較例 2)

合成例 1 で得られたポリマーの代わりに比較合成例 2 で得られたポリマー溶液 (固形分 15.00 質量パーセント) を用いた以外は実施例 1 と同様の操作にてレジスト下層膜材料を調製した。

[0084] (耐溶剤性試験)

シリコンウェハー上にレジスト下層膜形成組成物をスピンコート法にてそれぞれ塗布し、140°C のホットプレート上で 1 分間焼成させレジスト下層膜を形成した。その後、上塗りレジスト組成物の溶剤に用いられるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに一分間浸漬し、浸漬の前後でのレジスト下層膜の膜厚の変化が 1 nm 以下である場合は「良好」と判断し「○」を示し、膜厚変化がそれ以上である場合は「不良」と判断し「×」を示した。結果を表 2 に示した。

以下、実施例 1 乃至 6 のレジスト下層膜形成組成物から得られたレジスト下層膜を実施例レジスト下層膜 1 乃至 6 と示した。比較例 1 乃至 2 のレジスト下層膜形成組成物から得られたレジスト下層膜を比較例レジスト下層膜 1 乃至 2 と示した。

[表2]

表 2

実施例レジスト下層膜 1	○
実施例レジスト下層膜 2	○
実施例レジスト下層膜 3	○
実施例レジスト下層膜 4	○
実施例レジスト下層膜 5	○
実施例レジスト下層膜 6	○
比較例レジスト下層膜 1	○
比較例レジスト下層膜 2	○

[0085] (光学定数測定)

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240°C1分間加熱し、レジスト下層膜(膜厚0.09 μ m)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193nm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。結果を表3に示す。

[表3]

表 3

	屈折率 n (波長 193 nm)	光学吸光係数 k (波長 193 nm)
実施例レジスト下層膜 1	1.61	0.12
実施例レジスト下層膜 2	1.68	0.19
実施例レジスト下層膜 3	1.68	0.19
実施例レジスト下層膜 4	1.60	0.14
実施例レジスト下層膜 5	1.60	0.14
実施例レジスト下層膜 6	1.61	0.12
比較例レジスト下層膜 1	1.60	0.14
比較例レジスト下層膜 2	1.67	0.19

[0086] (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。

エッチャーはES401（商品名、日本サイエンティフィック製）を用い、 CF_4 ガスでエッチングを行った。

また、エッチャーはRIE-10NR（商品名、サムコ製）を用い、 O_2 ガスでエッチングを行った。

実施例1乃至6及び比較例1乃至2で調製したレジスト下層膜形成組成物の溶液をそれぞれスピナーを用い、シリコンウェハー上に塗布した。ホットプレート上で $240^{\circ}C$ 1分間加熱し、レジスト下層膜を形成し、各エッチングガスを用いてエッチング速度を測定した。レジスト下層膜の膜厚 $0.20\mu m$ でエッチングガスとして CF_4 ガスを用いエッチング速度を測定し、レジスト下層膜の膜厚 $0.08\mu m$ でエッチングガスとして O_2 ガスを用いエッチング速度を測定した。

また、同様にフォトリソ液（シプレー社製・商品名UV113）をスピナーを用い、シリコンウェハー上に $0.20\mu m$ のレジスト膜を形成した。エッチングガスとして CF_4 ガスおよび O_2 ガスを使用してドライエッチング速度を測定した。そしてレジスト下層膜とレジスト膜とのドライエッチング速度の比較を行った。結果を表4に示す。速度比は（レジスト下層膜）／（レジスト）のドライエッチング速度比である。

[表4]

表 4
ドライエッチング速度比

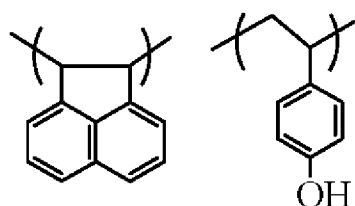
	CF ₄ ガス	O ₂ ガス
実施例レジスト下層膜 1	1. 7 8	0. 0 2
実施例レジスト下層膜 2	1. 7 5	0. 0 2
実施例レジスト下層膜 3	1. 8 0	0. 0 2
実施例レジスト下層膜 4	1. 7 8	0. 0 2
実施例レジスト下層膜 5	1. 7 9	0. 0 2
実施例レジスト下層膜 6	1. 8 0	0. 0 2
比較例レジスト下層膜 1	1. 6 5	0. 0 2
比較例レジスト下層膜 2	1. 6 8	0. 0 2

[0087] (有機下層膜の製造)

200 mL のフラスコにアセナフチレンを 16. 5 g、4-ヒドロキシスチレンを 1. 5 g、溶媒として 1, 2-ジクロロエタンを 60 g 添加した。重合開始剤としてトリフルオロホウ素を 1 g 加え、60 °C まで昇温後、24 時間反応させた。この溶液にメタノール 1 L、水 500 g を加え再沈殿精製を行い、得られた白色固体をろ過後、乾燥し、白色重合体 11 g を得た。得られたポリマー (式 (3-2)) を ¹³C、¹H-NMR および GPC 測定したところ、アセナフチレン : 4-ヒドロキシスチレンのモル比が 86 : 14 であった。

重量平均分子量 Mw は 6000、重量平均分子量 Mw / 数平均分子量 Mn = 1. 5 であった。

[化17]



式(3-2)

10 gの得られたポリマー（式（3-2））に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）1.0 g、架橋触媒としてパラトルエンスルホン酸を0.01 g、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）を0.03 g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101.57 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル25.39 gに溶解させた。その後、孔径0.10 μm 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0.05 μm 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プロセスに用いる有機下層膜形成組成物の溶液を調製した。

[0088]（レジストパターンニング評価）

上記のポリマー（式（3-2））を含む有機下層膜（A層）形成組成物をシリコンウェハー上に塗布し、ホットプレート上で240°Cで1分間加熱し、膜厚250 nmの有機下層膜（A層）を得た。その上に、実施例1乃至実施例6および比較例1乃至実施例2で得られたSi含有レジスト下層膜（B層）組成をそれぞれ塗布し、ホットプレート上で240°Cで1分間加熱し、膜厚35 nmのSi含有レジスト下層膜（B層）を得た。その上に市販のフォトレジスト溶液（住友化学工業（株）製、商品名PAR855）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°Cにて1分間加熱し、膜厚150 nmのフォトレジスト膜（C層）を形成した。レジストのパターンニングはASML社製液浸露光機TWINSCAN XT:1900Giスキャナー（波長193 nm、NA、 σ : 1.20、0.94/0.74（C-quad）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0.05 μm である、いわゆるラインアンドスペース（デンスライン）であり、ライン本数が15本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105°Cで60秒間ベークし、冷却後、工業規格の60秒シングルパドル式工程にて2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像液で

現像した。

[表5]

表 5
レジスト形状評価

	レジスト裾形状
実施例レジスト下層膜 1	良好
実施例レジスト下層膜 2	良好
実施例レジスト下層膜 3	良好 (一部アンダーカット)
実施例レジスト下層膜 4	良好
実施例レジスト下層膜 5	良好
実施例レジスト下層膜 6	良好
比較例レジスト下層膜 1	フッティング
比較例レジスト下層膜 2	アンダーカット

[0089] フッティングはレジストパターン形状においてパターン下部の裾引き現象であり、アンダーカットはレジストパターン形状においてパターン下部の痩せ現象であり、ともに矩形なパターン形状を示さず好ましくない。

本発明によるアミック酸、またはアミック酸エステル構造を有するレジスト下層膜形成組成物から得られたレジスト下層膜は、ヘテロ元素を多く含むため、フォトリソレジスト膜に対して十分に高いドライエッチング速度を有している。実施例 1 乃至 6 は、比較例 1 乃至 2 に比べフッ素系ガスによるエッチング速度が向上していることから、本発明のレジスト下層膜の上層のレジストパターンを本発明のレジスト下層膜に正確に転写することが可能である。

[0090] また実施例 1 乃至 6 のレジスト下層膜形成組成物から得られたレジスト下層膜は、比較例 1 乃至 2 のレジスト下層膜形成組成物から得られたレジスト下層膜に比べ酸素ガスによるエッチング耐性は同等であるから、本発明のレジスト下層膜の更に下層の有機下層膜や基板を加工する時のハードマスクとしての十分に高い機能を有するものである。

また、 $0.08\ \mu\text{m}$ のレジストパターンニングを行った際、実施例 1、4 乃至 6 と比較例 1 とを比較すると、屈折率 n 、光学吸光係数 k が同等の値であ

るが（光学吸光係数 k が低いレジスト下層膜）、成膜時に末端カルボン酸部位が閉環しない実施例 1、4 乃至 6 においては、レジストのすそ引き低減に効果があることがわかる。

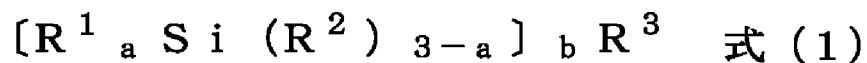
[0091] 一方、実施例 2 乃至 3 と比較例 2 とを比較すると、屈折率 n 、光学吸光係数 k が同等の値であるが（光学吸光係数 k が高いレジスト下層膜）、成膜時に末端カルボン酸が閉環し、イミド構造を形成する実施例 2、アミドカルボン酸エステルである実施例 3 においては良好なリソ特性（密着性）を示しており、レジストとの密着性向上に効果があることがわかる。

本発明によるアミック酸、またはアミック酸エステル構造を有するレジスト下層膜形成組成物は、成膜時における当該構造の変化の有無により、レジスト形状をコントロールが可能となる。

請求の範囲

- [請求項1] シラン化合物として、加水分解性オルガノシラン、その加水分解物、その加水分解縮合物又はそれらの混合物を含むリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物であって、該シラン化合物はその分子中にアミド結合と、カルボン酸部分若しくはカルボン酸エステル部分又はその両者とを含む有機基を含むシラン化合物を含むものであるリソグラフィー用レジスト下層膜形成組成物。
- [請求項2] 前記シラン化合物全体中に、アミド結合と、カルボン酸部分若しくはカルボン酸エステル部分又はその両者とを含む有機基を含むシラン化合物の割合が5モル%未満である請求項1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3] 前記シラン化合物全体中に、アミド結合と、カルボン酸部分若しくはカルボン酸エステル部分又はその両者とを含む有機基を含むシラン化合物の割合が0.5乃至4.9モル%である請求項1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4] 前記加水分解性オルガノシランが式(1)：

[化1]



(式中R³は、アミド結合と、カルボン酸部分若しくはカルボン酸エステル部分又はその両者と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基を表す。R¹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基を表す。R²はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子を表す。aは0又は1の整数を表し、bは1又は2の整数を表す。) で表される化合物である請求項1乃至請求項3

のいずれか 1 項に記載の組成物。

[請求項5]

式 (2) :

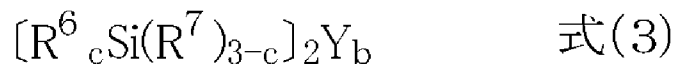
[化2]



(式中 R^4 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、アルコキシアリール基、アシルオキシアリール基、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基を表し、 R^5 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子を表し、 a は 0 乃至 3 の整数を表す。) で表される有機ケイ素化合物、

及び式 (3) :

[化3]



(式中 R^6 はアルキル基を表し、 R^7 はアルコキシ基、アシルオキシ基、又はハロゲン原子を表し、 Y はアルキレン基又はアリーレン基を表し、 b は 0 又は 1 の整数を表し、 c は 0 又は 1 の整数を表す。) で表される有機ケイ素化合物からなる群より選ばれた少なくとも 1 種と、

上記式 (1) で表される加水分解性オルガノシランとの組み合わせ、それらの加水分解物、又はそれらの加水分解縮合物とを含む、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

[請求項6]

上記式 (1) で表される加水分解性オルガノシランの加水分解縮合物、又は上記式 (1) で表される加水分解性オルガノシランと式 (2) で表される化合物との加水分解縮合物をポリマーとして含む請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

- [請求項7] 更に加水分解触媒として酸を含む請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。
- [請求項8] 更に水を含む請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。
- [請求項9] 請求項 1 乃至請求項 8 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10] 請求項 1 乃至請求項 8 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、露光後に前記レジスト膜を現像しパターン化されたレジスト膜を得る工程、前記パターン化されたレジスト膜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膜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11] 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 8 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、露光後に前記レジスト膜を現像しパターン化されたレジスト膜を得る工程、前記パターン化されたレジスト膜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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053837

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/11(2006.01) i, C08G77/26(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, C08G77/26, 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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-251794 A (International Business Machines Corp.), 21 September 2006 (21.09.2006), & US 2006/189779 A1 & US 7399581 B2	1-11
A	JP 2007-226170 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 06 September 2007 (06.09.2007), (Family: none)	1-11
A	JP 2008-158002 A (JSR Corp.), 10 July 2008 (10.07.2008), (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 March, 2011 (14.03.11)

Date of mailing of the international search report
22 March, 2011 (22.03.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053837

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/104755 A2 (FUJIFILM ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.), 05 October 2006 (05.10.2006), & US 2006/240358 A1 & EP 1861750 A2 & KR 2007114267 A & JP 2008-538011 A & TW 200643632 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G03F7/11(2006.01)i, C08G77/26(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G03F7/11, C08G77/26, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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)

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	JP 2006-251794 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション) 2006.09.21, & US 2006/189779 A1 & US 7399581 B2	1-11
A	JP 2007-226170 A (信越化学工業株式会社) 2007.09.06, (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2008-158002 A (JSR株式会社) 2008.07.10, (ファミリーなし)	1-11

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 14.03.2011	国際調査報告の発送日 22.03.2011
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 外川 敬之 電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2006/104755 A2 (FUJIFILM ELECTRONIC MATERIALS CO LTD) 2006. 10. 05, & US 2006/240358 A1 & EP 1861750 A2 & KR 2007114267 A & JP 2008-538011 A & TW 200643632 A	1 - 1 1