

(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
2015 年 9 月 17 日(17.09.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/137193 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/027 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01) H01L 21/3065 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/056190
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 3 日(03.03.2015)
- (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 2014-049152 2014 年 3 月 12 日(12.03.2014) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社 (JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番
2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中川 恭志 (NAKAGAWA Hisashi); 〒
1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J
S R 株式会社内 Tokyo (JP). 齊藤 隆一 (SAITOU
Ryuichi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番
2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 栗田 俊輔
(KURITA Shunsuke); 〒1058640 東京都港区東新橋
一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
酒井 達也 (SAKAI Tatsuya); 〒1058640 東京都港
区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内
Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 薫 (WATANABE Kaoru); 〒1080074
東京都港区高輪 2 丁目 20 番 29 号 サクセス泉
岳ビル 3 階 薫風国際特許事務所 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, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SEMICONDUCTOR DEVICE PRODUCTION COMPOSITION AND PATTERN FORMATION METHOD USING SAID SEMICONDUCTOR DEVICE PRODUCTION COMPOSITION

(54) 発明の名称: 半導体デバイス製造用組成物および該半導体デバイス製造用組成物を用いたパターン形成方法

(57) Abstract: Provided is a semiconductor device production composition that has superior embedding properties into a pattern wafer, and that can achieve a reduction in membrane stress. The semiconductor device production composition contains the product obtained by mixing a metal compound and hydrogen peroxide in an organic solvent [I], and an organic solvent [II]. The semiconductor device production composition has superior embedding properties into a pattern wafer, and furthermore can reduce membrane stress when forming a pattern by means of a multi-layer resist process.

(57) 要約: パターンウエハへの埋め込み性に優れ、膜応力の低減化を実現し得る半導体デバイス製造用組成物を提供すること。有機溶媒 [I] 中において、金属化合物と、過酸化水素と、を混合することにより得られる生成物と、有機溶媒 [I] と、を含有する半導体デバイス製造用組成物を提供する。本発明に係る半導体デバイス製造用組成物は、パターンウエハへの埋め込み性に優れ、更に、多層レジストプロセスによるパターン形成において、膜応力の低減化をも可能とする。

WO 2015/137193 A1

明 細 書

発明の名称：

半導体デバイス製造用組成物および該半導体デバイス製造用組成物を用いたパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体デバイス製造用組成物および該半導体デバイス製造用組成物を用いたパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] 集積回路素子等を製造する微細加工の分野などにおいて、フォトリソグラフィの技術が利用されている。具体的には、フォトリソグラフィ技術により基板上にレジスト膜を形成し、マスクパターンを介してそのレジスト膜にKrFエキシマレーザー（波長248nm）やArFエキシマレーザー（波長193nm）等に代表される短波長の放射線を照射し、露光部と非露光部とからなるレジストパターンを形成することが行われている。

[0003] 近年では、半導体装置等の微細化に伴い、より高い集積度を得るために多層レジストプロセスを用いた加工サイズの微細化が進んでいる。この多層レジストプロセスでは、基板上に半導体デバイス製造用組成物（例えば、無機膜形成組成物）を用いて塗布膜を形成し、この塗布膜上に該塗布膜とエッチング速度が異なる有機材料を用いてレジストパターンを形成し、次に、このレジストパターンをドライエッチングにより無機膜に転写し、さらにドライエッチングにより基板に転写することにより、所望のパターンが形成された基板を得ることができる（特許文献1～3など参照）。

[0004] 最近では、前記半導体デバイス製造用組成物として、シリコン系化合物を用いるもの以外に、塗布膜に隣接して配置される二酸化シリコン膜や、有機膜であるレジスト下層膜に対してもエッチング選択性を高くすることができる金属系化合物を用いたものも検討されている（特許文献4参照）。

[0005] かかる半導体デバイス製造用組成物には、上述のエッチング選択性に優れるだけでなく、塗布膜上に形成されるレジストパターンの形状を良好なものにできることも必要となるなど、レジストパターン形成に要求される技術レベルも高まってきている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2001-284209号公報

特許文献2：特開2010-85912号公報

特許文献3：特開2008-39811号公報

特許文献4：特表2005-537502号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上述の通り、微細化だけでなく、集積回路素子等のデバイスの更なる複雑化も進み、配線溝（トレンチ）、プラグ溝（ビア）等のパターン化された基板に対し、多層レジストプロセスによるパターン形成を行う方法や、パターン形成を複数回行うことにより、複雑なパターンを形成する方法も行われている。

[0008] また、レジストパターン形成に要求される技術レベルの高まりに合わせ、多層レジストプロセスによるパターン形成を安定的に行える技術も重要視されている。例えば、前記塗布膜は、基板上に半導体デバイス製造用組成物を塗布後、加熱処理等を行って硬化させることで形成されるが、加熱処理によって前記塗布膜の硬化収縮が起こる場合がある。そして、この硬化収縮、所謂、膜応力によって、膜にクラック（裂け）や剥がれ、歪み、ボイド（膨らみ）などが発生したり、基板に反りが発生したりして、例えば、露光工程において、焦点のずれが起こり、歩留まりの低下に繋がる場合がある。

[0009] そこで、本発明では、パターンウエハへの埋め込み性に優れ、膜応力の低減化を実現し得る半導体デバイス製造用組成物を提供することを主目的とす

る。

課題を解決するための手段

[0010] 本願発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、半導体デバイス製造用組成物中の金属化合物の縮合反応に着目し、縮合反応の条件や用いる物質を工夫することが、前記課題の解決につながることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明では、まず、

有機溶媒 [I] 中において、金属化合物と、下記化学式 (1) で表される化合物と、を混合することにより得られる生成物と、

有機溶媒 [II] と、

を含有する半導体デバイス製造用組成物を提供する。

[化1]

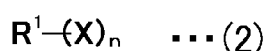


(式 (1) 中、R、R' は、各々独立に、水素原子、炭素数 2～20 の鎖状または環状のアルキル基、炭素数 2～20 の鎖状または環状のアルキルカルボニル基、炭素数 6～20 のアリール基、または炭素数 6～20 のアリーロキシ基を表し、上記環状のアルキル基、環状のアルキルカルボニル基、アリール基、またはアリーロキシ基における水素原子の一部は置換基で置換されていても良い。)

本発明に係る半導体デバイス製造用組成物は、有機溶媒 [I] 中において、金属化合物に前記化学式 (1) で表される化合物を反応させることにより得られる生成物を含有する。この生成物は、熱架橋させると、体積膨張が起こるという特徴を有する。

本発明に係る半導体デバイス製造用組成物に含有する前記生成物は、さらに、下記化学式 (2) で表される化合物を混合して得ることもできる。

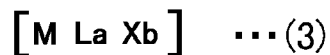
[化2]



(式(2)中、 R^1 は、 n 価の有機基である。 X は、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-NCO$ または $-NR^aR^b$ である。 R^a 、 R^b は同一または異なる水素または1価の有機基である。 n は、2～4の整数である。複数の X は同一でも異なってもよい。)

本発明に係る半導体デバイス製造用組成物に用いることができる前記金属化合物としては、下記化学式(3)で表される金属化合物を挙げることができる。

[化3]



(式(3)中、 M は、チタン原子、アルミニウム原子、ジルコニウム原子、タンタル原子またはタングステン原子である。 L は、多座配位子である。 a は、1～3の整数である。 a が2以上の場合、複数の L は同一でも異なってもよい。 X は、ハロゲン配位子、ヒドロキソ配位子、カルボキシ配位子、アルコキシ配位子、カルボキシレート配位子またはアミド配位子である。 b は、2～6の整数である。複数の X は同一でも異なってもよい。但し、 $a+b$ は7以下である。)

前記式(1)における R および R' は、水素原子とすることができる。

本発明に係る半導体デバイス製造用組成物には、水を含ませることができる、この場合、前記有機溶媒[11]の重量を、前記水の重量以上となるように調製することもできる。

本発明に係る半導体デバイス製造用組成物において、前記有機溶媒[1]と前記有機溶媒[11]は、同一のものをを用いることができる。

本発明に係る半導体デバイス製造用組成物は、多層レジストプロセス用として用いることができる。

[0011] 本発明では、次に、

(1) 基板の上面側に、本発明に係る半導体デバイス製造用組成物を塗布する工程、

(2) 前記塗布膜の上面側にレジストパターンを形成する工程、および、

(3) 前記レジストパターンをマスクとした１または複数回のドライエッチングにより前記基板にパターンを形成する工程、
を行うパターン形成方法を提供する。

本発明に係るパターン形成方法における前記(2)のレジストパターン形成工程は、

前記塗布膜上に反射防止膜を積層する工程、および
積層された前記反射防止膜上にレジストパターンを形成する工程、
を行うことができる。

本発明に係るパターン形成方法では、

(0) 基板上にレジスト下層膜を形成する工程、をさらに行之、この場合、
前記(1)の塗布工程では、前記レジスト下層膜上に前記半導体デバイス製造用組成物を塗布することができる。

発明の効果

[0012] 本発明に係る半導体デバイス製造用組成物は、パターンウエハへの埋め込み性に優れ、更に、多層レジストプロセスによるパターン形成において、膜応力の低減化をも可能にする。なお、ここに記載された効果は、必ずしも限定されるものではなく、本技術中に記載されたいずれかの効果であってもよい。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を実施するための形態について、詳細に説明する。なお、以下に説明する実施形態は、本発明の代表的な実施形態の一例を示したものであり、これにより本発明が、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0014] <半導体デバイス製造用組成物>

本発明に係る半導体デバイス製造用組成物は、有機溶媒〔I〕中において、金属化合物と、前記化学式(1)で表される化合物と、を混合することにより得られる生成物(以下、「〔A〕生成物」ともいう)と、有機溶媒〔I〕(以下、「〔B〕有機溶媒」ともいう)を含有する。また、必要に応じて

て、[C] 架橋促進剤を含有することもでき、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の任意成分を含有していてもよい。

以下、各成分について、詳細に説明する。

[0015] [[A] 生成物]

[A] 生成物は、有機溶媒 [I] 中において、金属化合物と、前記化学式 (1) で表される化合物と、を混合することにより得られる生成物である。より具体的には、[A] 生成物は、有機溶媒 [I] 中において、金属化合物と、過酸化水素とを反応させて得られる生成物である。また、必要に応じて、前記生成物を得る際に、前記化学式 (2) で表される化合物 (以下、「化合物 (2)」ともいう) を混合することもできる。

[0016] [有機溶媒 [I]]

[A] 生成物を得るために用いることができる有機溶媒 [I] は、本発明の効果を損なわない限り、半導体デバイス製造用組成物に用いることが可能な公知の有機溶媒を、1 種または 2 種以上自由に選択して用いることができる。例えば、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、炭化水素系溶媒などが挙げられる。

[0017] アルコール系溶媒としては、例えば

メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*so-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*so-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*so-アミルアルコール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*tert*-ペンタノール、*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、3-ヘプタノール、*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-4-ヘプタノール、*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等の 1 価の脂肪族アルコール；

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等の1価の脂環式アルコール；

ベンジルアルコール、フェネチルアルコール等の芳香族アルコール；

3-メトキシブタノール、フルフリルアルコール、ジアセトンアルコール等の1価のエーテル基またはケト基含有アルコール；

エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、2, 4-ヘプタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、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等の多価アルコール；

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、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等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル；

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モノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、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等のエーテル基含有アルキレングリコールモノアルキルエーテルなどが挙げられる。

[0018] ケトン系溶媒としては、例えば、

アセトン、メチルエチルケトン、メチル*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 s o*-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 s o ーブチルケトン、トリメチルノナノン等の鎖状ケトン；

シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、メチルシクロヘキサノン等の環状ケトン；

アセトフェノン、フェニルエチルケトン等の芳香族ケトン；

アセトニルアセトン等の γ -ジケトンなどが挙げられる。

[0019] アミド系溶媒としては、例えば、

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等の鎖状アミド；

N-メチルピロリドン、N, N'-ジメチルイミダゾリジノン等の環状アミドなどが挙げられる。

[0020] エーテル系溶媒としては、例えば、

ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル等のジ脂肪族エーテル；

アニソール、フェニルエチルエーテル等の芳香族-脂肪族エーテル；

ジフェニルエーテル等のジ芳香族エーテル；

テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン等の環状エーテルなどが挙げられる。

[0021] エステル系溶媒としては、例えば、

酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸i s o-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i s o-ブチル、酢酸s e c-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸s e c-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、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 s o-アミル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等のモノカルボン酸エステル；

シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、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ジカルボン酸エステル；

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、酢酸エチレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピオン酸プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルのカルボン酸エステル；

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、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピオン酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル基含有アルキレングリコールモノアルキルエーテルのカルボン酸エステル；

グリコール酸メチル、グリコール酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 n -ブチル、乳酸 n -アミル等のヒドロキシ酸エステル；

γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン；

ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネートなどが挙げられる。

[0022] 有機溶媒 [1] としては、これらの中でも、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、炭化水素系溶媒が好ましく、1 価の脂肪族アルコール、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、ヒドロキシ酸エステル、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボン酸エステル、ラクトン、環状エーテル、芳香族炭化水素がより好ましく、炭素数 2 以上の 1 価の脂肪族アルコール、炭素数 6 以上のアルキレングリコールモノアルキルエーテル、炭素数 4 以上のヒドロキシ酸エステル、炭素数 6 以上のアルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボン酸エステル、炭素数 4 以上のラクトン、炭素数 4 以上の環状エーテル、炭素数 7 以上の芳香族炭化水素がさらに好ましく、エタノール、 n -ブタノール、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、プロピレングリコー

ルモノプロピルエーテル、乳酸エチル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、トルエンが特に好ましい。

[0023] 有機溶媒〔I〕は、反応後、除去することなくそのまま、半導体デバイス製造用組成物の〔B〕有機溶媒（有機溶媒〔I I〕）とすることもできる。

[0024] 〔金属化合物〕

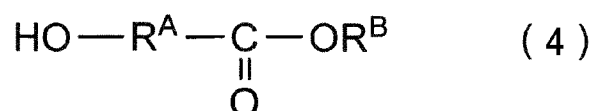
〔A〕生成物を得るために用いることができる金属化合物は、本発明の効果を損なわない限り、半導体デバイス製造用組成物に用いることが可能な金属化合物を、1種または2種以上自由に選択して用いることができる。例えば、前記化学式（3）で表される金属化合物を挙げることができる。

[0025] 前記化学式（3）中、前記Lで表される多座配位子は、半導体デバイス製造用組成物の洗浄溶剤への溶解性を高めるために用いることができる。金属化合物中に用いることができる多座配位子の種類は特に限定されず、半導体デバイス製造用組成物の金属化合物中に用いることができる多座配位子を、1種または2種以上自由に選択して用いることができる。

[0026] 本発明では、多座配位子として、ヒドロキシ酸エステル、β-ジケトン、β-ケトエステル、β-ジカルボン酸エステルおよびπ結合を有する炭化水素からなる群より選ばれる少なくとも1種に由来する配位子を選択することが好ましい。多座配位子を前記配位子とすることで、半導体デバイス製造用組成物の洗浄溶剤除去性をより向上させることができる。これらの化合物は、通常、1個の電子を得てなるアニオンとして、またはそのままの構造で多座配位子を形成する。

[0027] 前記ヒドロキシ酸エステルとしては、ヒドロキシ基を有するカルボン酸エステルであれば特に限定されないが、例えば、下記化学式（4）で表される化合物等が挙げられる。

[0028] [化4]



[0029] 前記化学式(4)中、 R^A は、炭素数1～20の2価の有機基である。 R^B は、炭素数1～20の1価の有機基である。

[0030] 前記 R^A で表される2価の有機基としては、例えば、炭素数1～20の1価の炭化水素基、この炭化水素基の炭素-炭素間または結合手側の末端に2価のヘテロ原子含有基を含む基(a)、前記炭化水素基および基(a)が有する水素原子の一部または全部を1価のヘテロ原子含有基で置換した基等が挙げられる。

前記1価または2価のヘテロ原子含有基が有するヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、ケイ素原子、リン原子等が挙げられる。

前記2価のヘテロ原子含有基としては、例えば、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-NR'-$ 、これらを組み合わせた基等が挙げられる。 R' は、水素原子または炭素数1～10の1価の炭化水素基である。

前記1価のヘテロ原子含有基としては、例えば、ヒドロキシ基、スルファニル基($-SH$)、アミノ基、シアノ基、カルボキシ基、ケト基($=O$)等が挙げられる。

前記 R^B で表される1価の有機基としては、例えば、前記 R^A の2価の有機基として例示した基に水素原子を1個加えた基等が挙げられる。

[0031] 前記 R^A としては2価の炭化水素基が好ましく、アルカンジイル基、シクロアルカンジイル基、アレーンジイル基がより好ましく、メタンジイル基、エタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、ベンゼンジイル基がさらに好ましく、エタンジイル基が特に好ましい。

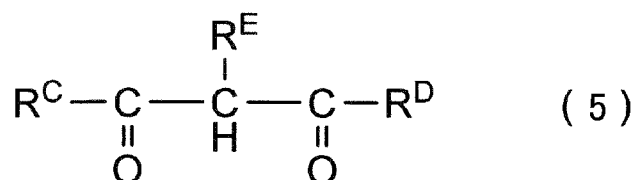
前記 R^B としては、1価の炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、エチル基が特に好ましい。

[0032] ヒドロキシ酸エステルとしては、例えば、グリコール酸エステル、乳酸エステル、2-ヒドロキシシクロヘキサン-1-カルボン酸エステル、サリチル酸エステル等が挙げられる。これらの中で、乳酸エステルが好ましく、乳

酸エチルがより好ましい。

[0033] 前記β-ジケトンとしては、1,3-ジケトン構造を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、下記化学式(5)で表される化合物等が挙げられる。

[0034] [化5]



[0035] 前記化学式(5)中、R^CおよびR^Dは、それぞれ独立して、炭素数1～20の1価の有機基である。R^Eは、水素原子または炭素数1～20の1価の有機基である。

[0036] 前記R^C、R^DおよびR^Eで表される炭素数1～20の1価の有機基としては、例えば、前記式(3)のR^Bの1価の有機基として例示したものと同様の基等が挙げられる。

[0037] 前記R^CおよびR^Dとしては、1価の炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

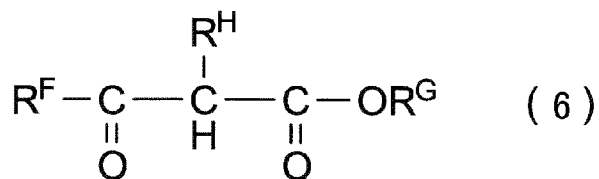
前記R^Eとしては、水素原子、1価の炭化水素基が好ましく、水素原子、アルキル基がより好ましく、水素原子、メチル基がさらに好ましく、水素原子が特に好ましい。

[0038] β-ジケトンとしては、例えば、アセチルアセトン、メチルアセチルアセトン、エチルアセチルアセトン等が挙げられる。これらの中で、アセチルアセトンが好ましい。

[0039] 前記β-ケトエステルとしては、カルボン酸エステルのβ位にケトン性カルボニル基を有する化合物であれば特に限定されないが、例えば、下記化学式(6)で表される化合物等が挙げられる。

[0040]

[化6]



[0041] 前記化学式(6)中、 R^{F} および R^{G} は、それぞれ独立して、炭素数1～20の1価の有機基である。 R^{H} は、水素原子または炭素数1～20の1価の有機基である。

[0042] 前記 R^{F} 、 R^{G} および R^{H} で表される炭素数1～20の1価の有機基としては、例えば、前記式(3)の R^{B} の1価の有機基として例示したものと同様の基等が挙げられる。

[0043] 前記 R^{F} としては、1価の炭化水素基、カルボニルオキシ炭化水素基置換炭化水素基が好ましく、アルキル基、アリール基、アルコキシカルボニルアルキル基がより好ましく、メチル基、フェニル基、メトキシカルボニルメチル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

前記 R^{G} としては、1価の炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、エチル基が特に好ましい。

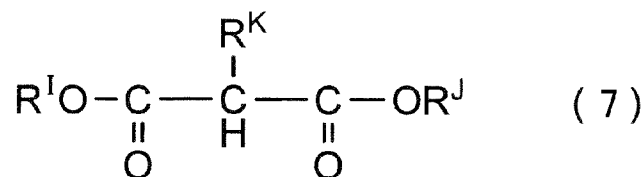
前記 R^{H} としては、水素原子、1価の炭化水素基が好ましく、水素原子、アルキル基がより好ましく、水素原子、メチル基がさらに好ましく、水素原子が特に好ましい。

[0044] β -ケトエステルとしては、例えば、アセト酢酸エステル、 α -アルキル置換アセト酢酸エステル、 β -ケトペンタン酸エステル、ベンゾイル酢酸エステル、1,3-アセトンジカルボン酸エステル等が挙げられる。これらの中で、アセト酢酸エステルが好ましく、アセト酢酸エチルがより好ましい。

[0045] 前記 β -ジカルボン酸エステルとしては、例えば、下記化学式(7)で表される化合物等が挙げられる。

[0046]

[化7]



[0047] 前記化学式(7)中、 R^{I} および R^{J} は、それぞれ独立して、炭素数1～20の1価の有機基である。 R^{K} は、水素原子または炭素数1～20の1価の有機基である。

[0048] 前記 R^{I} 、 R^{J} および R^{K} で表される炭素数1～20の1価の有機基としては、例えば、前記式(3)の R^{B} の1価の有機基として例示したものと同様の基等が挙げられる。

[0049] 前記 R^{I} および R^{J} としては、1価の炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がさらに好ましく、エチル基が特に好ましい。

前記 R^{K} としては、水素原子、1価の炭化水素基が好ましく、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基がより好ましく、水素原子、アルキル基がさらに好ましく、水素原子が特に好ましい。

[0050] β -ジカルボン酸エステルとしては、例えば、マロン酸ジエステル、 α -アルキル置換マロン酸ジエステル、 α -シクロアルキル置換マロン酸ジエステル、 α -アリール置換マロン酸ジエステル等が挙げられる。これらの中で、マロン酸ジエステルが好ましく、マロン酸ジエチルがより好ましい。

[0051] 前記 Π 結合を有する炭化水素としては、例えば、

エチレン、プロピレン等の鎖状オレフィン；

シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン等の環状オレフィン；

ブタジエン、イソプレン等の鎖状ジエン；

シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、ペンタメチルシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ノルボルナジエン等の環状ジエン；

ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサメチルベンゼン、ナフタレン、イ

ンデン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。

これらの中で、環状ジエンが好ましく、シクロペンタジエンがより好ましい。シクロペンタジエンは、通常1個の電子を得て多座配位子であるシクロペンタジエニルアニオンを形成する。

[0052] 前記金属原子に配位する多座配位子の数（前記化学式（3）中の「a」）としては、1個の金属原子に対して、1～3個であるが、1個または2個が好ましく、1個がより好ましい。なお、この多座配位子の数は、金属原子1個あたりの平均の数を示す。

[0053] 前記化学式（3）中、前記Xで表されるハロゲン配位子としては、例えば、フッ素配位子、塩素配位子、臭素配位子、ヨウ素配位子等が挙げられる。これらの中で、塩素配位子が好ましい。

[0054] 前記Xで表されるアルコキシ配位子としては、例えば、メトキシ配位子（OMe）、エトキシ配位子（OEt）、n-プロポキシ配位子（nOPr）、i-プロポキシ配位子（iOPr）、n-ブトキシ配位子（nOBu）等が挙げられる。これらの中で、エトキシ配位子、i-プロポキシ配位子、n-ブトキシ配位子が好ましい。

[0055] 前記Xで表されるカルボキシレート配位子としては、例えば、ホルメート配位子（OOCH）、アセテート配位子（OOCMe）、プロピオネート配位子（OOCEt）、ブチレート配位子（OOCPr）等が挙げられる。これらの中で、アセテート配位子が好ましい。

[0056] 前記Xで表されるアミド配位子としては、無置換アミド配位子（NH₂）、メチルアミド配位子（NHMe）、ジメチルアミド配位子（NMe₂）、ジエチルアミド配位子（NEt₂）、ジプロピルアミド配位子（NPr₂）等が挙げられる。これらの中で、ジメチルアミド配位子、ジエチルアミド配位子が好ましい。

[0057] 前記化学式（3）中、前記bとしては、2～6の整数であり、2～4の整数が好ましく、2または3がより好ましく、2がさらに好ましい。bを2とすることで、形成される[A]生成物をより直鎖状の構造とすることができ

、その結果、半導体デバイス製造用組成物の洗浄溶剤安定性を向上させることができる。

[0058] [有機過酸化物]

[A] 生成物を得るために用いることができる有機過酸化物は、本発明の効果を損なわない限り、半導体デバイス製造用組成物に用いることが可能な有機過酸化物を、1種または2種以上自由に選択して用いることができる。前記有機過酸化物は、前記化学式(1)で表される化合物で表すことができる。

[0059] 上記式(1)中のR、R'は、各々独立に、水素原子、炭素数2～20の鎖状または環状のアルキル基、炭素数2～20の鎖状または環状のアルキルカルボニル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数6～20のアリーロキシ基を表し、上記環状のアルキル基、環状のアルキルカルボニル基、アリール基、またはアリーロキシ基における水素原子の一部は置換基で置換されていても良い。

上記置換基としては、水酸基、シアノ基、炭素数1～10の鎖状のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、炭素数6～10のアリール基またはこれらの基が組み合わされた基を挙げることができる。

[0060] 上記式(X)で表される化合物としては、例えば、過酸化水素、過酢酸、ジイソブチリルパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジラウロイルパーオキシド、ジ(3,5,5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカノエート、メチルエチルケトン

パーオキサイド、過酸化ベンゾイル、メタクロロ過安息香酸、等を挙げることができる。

これらの中で、過酸化水素が好ましい。

[0061] [化学式(2)で表される化合物]

[A] 生成物を得るためには、前記化学式(2)で表される化合物(以下、「化合物(2)」ともいう)を混合することが好ましい。

化合物(2)の正確な作用効果は定かではないが、前記有機溶媒[1]中において、前記金属化合物と、有機過酸化物を混合して得られる錯体と反応し有機溶剤への溶解性を高める機能を有すると考えられる。また、前記金属化合物中の金属原子を架橋するように配位する架橋配位子としても、機能すると考えられる。そのため、前記有機溶媒[1]中において、前記金属化合物と、過酸化水素とを混合する際に、化合物(2)を存在させることで、錯体の沈殿を抑制して、前記金属化合物との反応性を向上させるとともに、前記金属化合物に由来する複核錯体を形成させることができる。なお、化合物(2)は、それ自体で架橋配位子として機能させることもできるし、化合物(2)からプロトンが脱離したアニオンの状態で架橋配位子として機能させることができる。

[0062] 前記化学式(2)中、前記R¹で表されるn価の有機基としては、例えば、n価の炭化水素基、この炭化水素基の炭素-炭素間にヘテロ原子を有する基を含むn価のヘテロ原子含有基、前記炭化水素基およびヘテロ原子含有基が有する一部または全部の水素原子を置換基で置換したn価の基等が挙げられる。

[0063] 前記n価の炭化水素基としては、例えば、

メタン、エタン、プロパン、ブタン等のアルカン；エテン、プロペン、ブテン、ペンテン等のアルケン；エチン、プロピン、ブチン、ペンチン等のアルキンなどの炭素数1～30の鎖状炭化水素、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナン、アダマンタン等のシクロアルカン、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘ

キセン、ノルボルネン等のシクロアルケンなどの炭素数3～30の脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、アントラセン等のアレーンなどの炭素数6～30の芳香族炭化水素などの炭化水素からn個の水素原子を除いた基等が挙げられる。

[0064] 前記ヘテロ原子を有する基としては、例えば、酸素原子、窒素原子、ケイ素原子、リン原子およびイオウ原子からなる群より選ばれる少なくとも1種を有する基等が挙げられ、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、これらを組み合わせた基等が挙げられる。これらの中で、 $-O-$ が好ましい。

[0065] 前記置換基としては、例えば、
フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；
メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；
メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；
メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基等のアルコキシカルボニルオキシ基；
ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ベンゾイル基等のアシル基；シアノ基、ニトロ基などが挙げられる。

[0066] 前記nとしては、2～4が好ましく、2または3がより好ましい。

[0067] 前記式(2)中のXにおける $-NR^aR^b$ の R^a および R^b で表される1価の有機基としては、例えば、水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基、この炭化水素基の炭素-炭素間にヘテロ原子を有する基を含むヘテロ原子含有基、前記炭化水素基およびヘテロ原子含有基が有する一部または全部の水素原子を置換基で置換した基等が挙げられる。 R^a および R^b としては、1価の炭化水素基が好ましく、1価の鎖状炭化水素基がより好ましく、アルキル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0068] 前記 R^1 としては、
nが2のものとして、2価の鎖状炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基、

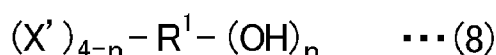
2価のヘテロ原子含有基が好ましく、アルカンジイル基、アルケンジイル基、アレーンジイル基、アルカンジイルオキシアルカンジイル基がより好ましく、1, 1-エタンジイル基、1, 2-エタンジイル基、1, 2-プロパンジイル基、ブタンジイル基、ヘキサンジイル基、エテンジイル基、キシレンジイル基、エタンジイルオキシエタンジイル基がさらに好ましい。

nが3のものとして、3価の鎖状炭化水素基が好ましく、アルカントリイル基がより好ましく、1, 2, 3-プロパントリイル基がさらに好ましい。

nが4のものとして、4価の鎖状炭化水素基が好ましく、アルカンテトライル基がより好ましく、1, 2, 2, 3-プロパンテトライル基、1, 2, 3, 4-ブタンテトライル基がさらに好ましい。

[0069] 化合物(2)としては、例えば、下記化学式(8)で表される化合物(以下、「化合物(8)」ともいう)等が挙げられる。

[0070] [化8]



(式(8)中、X'は、-COOH、-NCOまたは-NR^aR^bである。R^a、R^bは同一または異なる水素または1価の有機基である。nは、0~4の整数である。複数のXは同一でも異なってもよい。R¹は、n価の有機基である。)

[0071] 前記式(8)中、R¹、R^aおよびR^bは、前記化学式(2)と同義である。

[0072] 化合物(8)としては、例えば、

nが2のものとして、

エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等のアルキレングリコール；

ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジブチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等のジアルキレングリコール；

シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ノルボルナンジ

オール、ノルボルナンジメタノール、アダマンタンジオール等のシクロアルキレングリコール；

1, 4-ベンゼンジメタノール、2, 6-ナフタレンジメタノール等の芳香環含有グリコール；

カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン等の2価フェノールなどが挙げられ、

nが3のものとして、

グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール等のアルカントリオール；

1, 2, 4-シクロヘキサントリオール、1, 2, 4-シクロヘキサントリメタノール等のシクロアルカントリオール；

1, 2, 4-ベンゼントリメタノール、2, 3, 6-ナフタレントリメタノール等の芳香環含有グリコール；

ピロガロール、2, 3, 6-ナフタレントリオール等の3価フェノール等が挙げられ、

nが4のものとして、

エリスリトール、ペンタエリスリトール等のアルカンテトラオール；

1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラオール等のシクロアルカンテトラオール；

1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラメタノール等の芳香環含有テトラオール；

1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラオール等の4価フェノールなどが挙げられる。

これらの中で、nが2または3のものが好ましく、アルキレングリコール、ジアルキレングリコール、アルカントリオールがより好ましく、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンがさらに好ましい。

[0073] 化合物(8)のX'が、-COOHの化合物としては、例えば、

シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等の鎖状飽和ジカルボン酸；

マレイン酸、フマル酸等の鎖状不飽和ジカルボン酸；

1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、アダマンタンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；

フタル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸； 1, 2, 3-プロパントリカルボン酸等の鎖状飽和トリカルボン酸；

1, 2, 3-プロパントリカルボン酸等の鎖状不飽和トリカルボン酸；

1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸等の脂環式トリカルボン酸；

トリメリット酸、2, 3, 7-ナフタレントリカルボン酸等の芳香族トリカルボン酸； 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸等の鎖状飽和テトラカルボン酸；

1, 2, 3, 4-ブタジエントテトラカルボン酸等の鎖状不飽和テトラカルボン酸；

1, 2, 5, 6-シクロヘキサントテトラカルボン酸、2, 3, 5, 6-ノルボルナントテトラカルボン酸等の脂環式テトラカルボン酸；

ピロメリット酸、2, 3, 6, 7-ナフタレントテトラカルボン酸等の芳香族テトラカルボン酸などが挙げられる。

これらの中で、鎖状飽和ジカルボン酸、鎖状不飽和ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸が好ましく、鎖状飽和ジカルボン酸、鎖状不飽和ジカルボン酸がより好ましく、マレイン酸、コハク酸がさらに好ましい。

[0074] 化合物(8)のX'が、-NCOの化合物としては、例えば、

エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の鎖状ジイソシアネート；

1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート；

トリレンジイソシアネート、1, 4-ベンゼンジイソシアネート、4, 4

’-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート； トリメチレントリイソシアネート等の鎖状トリイソシアネート；

1, 2, 4-シクロヘキサントリイソシアネート等の脂環式トリイソシアネート；

1, 2, 4-ベンゼントリイソシアネート等の芳香族トリイソシアネート； テトラメチレンテトライソシアネート等の鎖状テトライソシアネート；

1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトライソシアネート等の脂環式テトライソシアネート；

1, 2, 4, 5-ベンゼンテトライソシアネート等の芳香族テトライソシアネートなどが挙げられる。

これらの中で、鎖状ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネートが好ましく、鎖状ジイソシアネートがより好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネートがさらに好ましい。

[0075] 化合物(8)のX’が、 $-NR^aR^b$ の化合物としては、例えば、

エチレンジアミン、N-メチルエチレンジアミン、N, N’-ジメチルエチレンジアミン、トリメチレンジアミン、N, N’-ジメチルトリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、N, N’-ジメチルテトラメチレンジアミン等の鎖状ジアミン；

1, 4-シクロヘキサンジアミン、1, 4-ジ(アミノメチル)シクロヘキサン等の脂環式ジアミン；

1, 4-ジアミノベンゼン、4, 4’-ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ジアミン； トリアミノプロパン、N, N’, N”-トリメチルトリアミノプロパン等の鎖状トリアミン；

1, 2, 4-トリアミノシクロヘキサン等の脂環式トリアミン；

1, 2, 4-トリアミノベンゼン等の芳香族トリアミン； テトラアミノブタン等の鎖状テトラアミン；

1, 2, 4, 5-テトラアミノシクロヘキサン、2, 3, 5, 6-テトラアミノノルボルナン等の脂環式テトラアミン；

1, 2, 4, 5-テトラアミノベンゼン等の芳香族テトラアミンなどが挙げられる。

これらの中で、鎖状ジアミン、脂環式ジアミン、芳香族ジアミンが好ましく、鎖状ジアミンがより好ましく、N, N'-ジメチルエチレンジアミンがさらに好ましい。

[0076] また、化合物(8)のそれぞれの官能基を複数種有する化合物を、化合物(2)として用いることも可能である。複数種の前記官能基を有する化合物としては、例えば、クエン酸、グリコール酸、乳酸、アミノ酸、トリエタノールアミン、エチレンジアミン二酢酸などを挙げることができる。

[0077] [[A] 生成物の合成方法]

[A] 生成物は、前記有機溶媒[1]中において、前記金属化合物と、前記有機過酸化物とを反応させて得ることができる。この際、前記化学式(2)で表される化合物を混合することが好ましい。化合物(2)を混合する場合、その混合の順番は特に限定されず、前記金属化合物と、前記有機過酸化物と、化合物(2)を、順不同で混合することができる。

[0078] 前記反応の温度としては、0℃～150℃が好ましく、10℃～120℃がより好ましい。前記反応の時間としては、30分～24時間が好ましく、1時間～20時間がより好ましく、2時間～15時間がさらに好ましい。

[0079] [[B] 有機溶媒(有機溶媒[11])]]

[B] 有機溶媒としては、[A] 生成物を溶解または分散することができるものであれば、半導体デバイス製造用組成物に用いることが可能な公知の有機溶媒を、1種または2種以上自由に選択して用いることができる。例えば、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、炭化水素系溶媒などが挙げられる。また、[B] 有機溶媒としては、前記[A] 生成物の合成において反応に用いた有機溶媒を除去せずに、そのまま用いることも可能である。なお、各有機溶媒の具体例は、前述の有機溶媒[1]と同一のため、ここでは説明を割愛する。

[0080] [B] 有機溶媒の含有量としては、半導体デバイス製造用組成物中における

る〔A〕生成物の含有量が、通常、0.1質量%～50質量%となる含有量であり、0.5質量%～30質量%となる含有量が好ましく、1質量%～15質量%となる含有量がより好ましく、2質量%～10質量%となる含有量がさらに好ましい。本発明に係る半導体デバイス製造用組成物は、該組成物中の〔A〕生成物の含有量を前記範囲とすることで、保存安定性および塗布性をより向上させることができる。

[0081] 本発明に係る半導体デバイス製造用組成物には、水を含有させることも可能である。組成物に水を含有させる場合、〔B〕有機溶媒の重量が水の重量以上となるように、〔B〕有機溶媒の含有量を調整することが好ましい。〔B〕有機溶媒の重量を水の重量以上とすることで、基板上への良好な塗布性を維持することができる。

[0082] 〔〔C〕架橋促進剤〕

本発明に係る半導体デバイス製造用組成物は、〔C〕架橋促進剤をさらに含有していてもよい。〔C〕架橋促進剤は、光または熱によって酸または塩基を発生する化合物である。本発明に係る半導体デバイス製造用組成物は、〔C〕架橋促進剤をさらに含有することで、レジストパターン形成性およびエッチング選択性を向上させることができる。〔C〕架橋促進剤としては、例えば、オニウム塩化合物、N-スルホニルオキシイミド化合物等が挙げられる。〔C〕架橋促進剤としては、熱によって酸または塩基を発生する熱架橋促進剤が好ましく、その中でもオニウム塩化合物が好ましい。

[0083] オニウム塩化合物としては、例えば、スルホニウム塩、テトラヒドロチオフェニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

[0084] スルホニウム塩としては、例えば、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、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプター-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジ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、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロー
 n-ブタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニ
 ウムパーフルオローn-オクタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニ
 ルジフェニルスルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-
 1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-メタンスルホニ
 ルフェニルジ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、4-
 メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオローn-ブタ
 ンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムパ
 ーフルオローn-オクタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジ
 フェニルスルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,
 1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウ
 ム1,1,2,2-テトラフルオロー6-(1-アダマンタンカルボニロキシ)
 -ヘキサノー1-スルホネート等が挙げられる。

[0085] テトラヒドロチオフェニウム塩としては、例えば、1-(4-n-ブトキシ
 ナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタン
 スルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒド
 ロチオフェニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、1-(4-n-
 ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ
 -n-オクタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)
 テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-
 1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(6-n-
 ブトキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムトリフルオ
 ロメタンスルホネート、1-(6-n-ブトキシナフタレン-2-イル)テ
 トラヒドロチオフェニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、1-(
 6-n-ブトキシナフタレン-2-イル)テトラヒドロチオフェニウムパー
 フルオローn-オクタンスルホネート、1-(6-n-ブトキシナフタレン
 -2-イル)テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプ
 ト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-

(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート等が挙げられる。

[0086] ヨードニウム塩としては、例えば、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-n-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-n-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4-t-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、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム2-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート等が挙げられる。

[0087] アンモニウム塩としては、例えば、蟻酸アンモニウム、マレイン酸アンモニウム、フマル酸アンモニウム、フタル酸アンモニウム、マロン酸アンモニウム、コハク酸アンモニウム、酒石酸アンモニウム、リンゴ酸アンモニウム、乳酸アンモニウム、クエン酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、プロピオン酸アンモニウム、ブタン酸アンモニウム、ペンタン酸アンモニウム、ヘキサン酸アンモニウム、ヘプタン酸アンモニウム、オクタン酸アンモニウム、ノナン酸アンモニウム、デカン酸アンモニウム、シュウ酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウム、セバシン酸アンモニウム、酪酸アンモニウム、オレイン酸アンモニウム、ステアリン酸アンモニウム、リノール酸アンモニウム

、リノレイン酸アンモニウム、サリチル酸アンモニウム、ベンゼンスルホン酸アンモニウム、安息香酸アンモニウム、p-アミノ安息香酸アンモニウム、p-トルエンスルホン酸アンモニウム、メタンスルホン酸アンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸アンモニウム、トリフルオロエタンスルホン酸アンモニウム等が挙げられる。また、前記アンモニウム塩のアンモニウムイオンが、メチルアンモニウムイオン、ジメチルアンモニウムイオン、トリメチルアンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン、エチルアンモニウムイオン、ジエチルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、プロピルアンモニウムイオン、ジプロピルアンモニウムイオン、トリプロピルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、ブチルアンモニウムイオン、ジブチルアンモニウムイオン、トリブチルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、トリメチルエチルアンモニウムイオン、ジメチルジエチルアンモニウムイオン、ジメチルエチルプロピルアンモニウムイオン、メチルエチルプロピルブチルアンモニウムイオン、エタノールアンモニウムイオン、ジエタノールアンモニウムイオン、トリエタノールアンモニウムイオン等に置換されたアンモニウム塩、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン蟻酸塩、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エンp-トルエンスルホン酸塩等の1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン塩、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン蟻酸塩、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネンp-トルエンスルホン酸塩等の1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン塩等が挙げられる。

[0088] N-スルホニルオキシ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)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)ビシクロ[2

、 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド等が挙げられる。

[0089] これらの [C] 架橋促進剤の中で、オニウム塩化合物が好ましく、ヨードニウム塩、アンモニウム塩がより好ましく、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、酢酸テトラメチルアンモニウムがさらに好ましい。

[0090] これらの [C] 架橋促進剤は、単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。[C] 架橋促進剤の含有量としては、[A] 生成物100質量部に対して、0質量部以上10質量部以下が好ましく、0.1質量部以上5質量部以下がより好ましい。[C] 架橋促進剤の含有量を前記範囲とすることで、半導体デバイス製造用組成物のレジストパターン形成性およびエッチング選択性をより向上させることができる。

[0091] [その他の任意成分]

本発明に係る半導体デバイス製造用組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において、界面活性剤等のその他の任意成分を含有していてもよい。

[0092] 界面活性剤は、塗布性、ストリエーション等を改良する作用を示す成分である。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オレイルエーテル、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤の他、以下商品名として、KP341（信越化学工業株式会社製）、ポリフローNo. 75、同No. 95（以上、共栄社化学株式会社製）、エフトップEF301、同EF303、同EF352（以上、株式会社トーケムプロダクツ製）、メガファックF171、同F173（以上、大日本インキ化学工業株式会社製）、フロラードFC430、同FC431（以上、住友スリーエム

株式会社製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(以上、旭硝子株式会社製)等が挙げられる。

[0093] 界面活性剤は、単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。また、界面活性剤の配合量は、その目的に応じて適宜決定することができる。

[0094] [半導体デバイス製造用組成物の調製方法]

本発明に係る半導体デバイス製造用組成物は、例えば、[A]生成物および[B]有機溶媒、並びに必要なに応じて、水、[C]架橋促進剤およびその他の任意成分等を所定の割合で混合することにより調製できる。前述の通り、[B]有機溶媒として、[A]生成物の合成に用いた有機溶媒[I]をそのまま用いて、半導体デバイス製造用組成物を調製してもよい。本発明に係る半導体デバイス製造用組成物は、通常、その使用に際して溶媒に溶解した後、例えば孔径0.2 μ m程度のフィルターでろ過することによって調製される。

[0095] [半導体デバイス製造用組成物の用途]

本発明に係る半導体デバイス製造用組成物は、その組成に特徴があって、半導体デバイス製造用に用いられれば、その具体的な用途は特に限定されないが、特に、多層レジストプロセス用として好適に用いることが可能である。

[0096] 多層レジストプロセス用として用いる場合、本発明に係る半導体デバイス製造用組成物を基板上に直接またはレジスト下層膜を介して塗布し、加熱(焼成)等を行うことで、基板上に膜を形成する。この膜形成時の加熱(焼成)時において、本発明に係る半導体デバイス製造用組成物が含有する[A]生成物は、立体的な架橋が進行すると考えられる。そして、本発明に係る半導体デバイス製造用組成物は、体積膨張が起こる。そのため、本発明に係る半導体デバイス製造用組成物は、パターンウエハへの埋め込み性が非常に優れる。

[0097] また、一般的な多層レジストプロセス用無機膜形成組成物を用いた場合、

膜形成時の加熱（焼成）において、硬化収縮が起こり、これが膜応力の発生などに繋がるといった問題があった。しかし、本発明に係る半導体デバイス製造用組成物は、膜形成時の加熱（焼成）において、体積膨張が起こるため、この体積膨張と硬化による収縮が相殺されて、膜応力発生を顕著に抑制することができる。

[0098] ＜パターン形成方法＞

本発明に係るパターン形成方法は、

（１）基板の上面側に、本発明に係る半導体デバイス製造用組成物を塗布する工程（以下、「（１）塗布工程」ともいう）、

（２）前記塗布膜の上面側にレジストパターンを形成する工程（以下、「（２）レジストパターン形成工程」ともいう）、および

（３）前記レジストパターンをマスクとした１または複数回のドライエッチングにより前記基板にパターンを形成する工程（以下、「（３）基板パターン形成工程」ともいう）を行う方法である。

[0099] 本発明に係るパターン形成方法では、前述の半導体デバイス製造用組成物を用いているので、パターンウエハへの優れた埋め込み性と膜応力の低減化とを共に発揮しつつ、レジストパターン形成性およびエッチング選択性に優れた膜を形成することができる。

[0100] 本発明に係るパターン形成方法においては、

前記（２）レジストパターン形成工程が、

前記塗布膜上に反射防止膜を積層する工程、および

積層された前記反射防止膜上にレジストパターンを形成する工程

を含んでもいてもよい。このように、パターン形成方法において、塗布膜の上面側にレジスト組成物等を用いてレジストパターンを形成する際に、反射防止膜を形成して行くと、レジストパターン形成性をより向上させることができる。

[0101] 本発明に係るパターン形成方法においては、

（０）基板上にレジスト下層膜を形成する工程（以下、「（０）レジスト

下層膜形成工程」ともいう)

をさらに行い、

前記(1)塗布工程では、前記レジスト下層膜上に前記半導体デバイス製造用組成物を塗布することも可能である。

[0102] 本発明に係る半導体デバイス製造用組成物は、パターンウエハへの優れた埋め込み性と膜応力の低減化に加え、有機材料に対して優れたエッチング選択性をも有することから、半導体デバイス製造用組成物を用いて形成された膜と、有機膜であるレジスト下層膜とを順次、ドライエッチングすることによりレジストパターンの転写が可能となる。以下、各工程について説明する。

[0103] [(0)レジスト下層膜形成工程]

本発明に係るパターン形成方法では、後述する(1)塗布工程の前に、レジスト下層膜形成組成物を用い、基板上に有機膜であるレジスト下層膜を形成する工程を有していてもよい。レジスト下層膜形成組成物としては、従来公知のものを使用できるが、例えばNFC HM8005(JSR株式会社製)等が挙げられ、前記レジスト下層膜は、基板上にレジスト下層膜形成組成物を塗布することにより塗膜を形成し、この塗膜を加熱処理、または紫外光の照射および加熱処理を行うことにより硬化させることで形成できる。レジスト下層膜形成組成物を塗布する方法としては、例えばスピンコート法、ロールコート法、ディップ法等が挙げられる。また、加熱処理の温度としては、通常150℃～500℃であり、好ましくは180℃～350℃である。加熱処理の時間としては、通常30秒～1,200秒であり、好ましくは45秒～600秒である。紫外光の照射の条件は、レジスト下層膜形成組成物の組成等に応じて適宜選択できる。形成されるレジスト下層膜の膜厚としては、通常50nm～500nm程度である。

[0104] また、前記基板表面には、前記レジスト下層膜とは異なる他の下層膜が形成されていてもよい。この他の下層膜は、反射防止機能、塗布膜平坦性、 CF_4 等のフッ素系ガスに対する高エッチング耐性等が付与された膜である。こ

の他の下層膜としては、例えば、NFC HM8005（JSR株式会社製）等の市販品を使用することができる。

[0105] 〔（１）塗布工程〕

（１）塗布工程は、基板の上面側に、本発明に係る半導体デバイス製造用組成物を塗布する工程である。前記基板としては、例えば酸化シリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコン、ポリシロキサン等の絶縁膜、並びに市販品であるブラックダイヤモンド（AMAT社製）、シルク（ダウケミカル社）、LKD5109（JSR株式会社製）等の低誘電体絶縁膜で被覆したウェハ等の層間絶縁膜が挙げられる。また、この基板としては、配線溝（トレンチ）、プラグ溝（ビア）等のパターン化された基板を用いてもよい。

[0106] （１）塗膜工程では、本発明に係る半導体デバイス製造用組成物を基板の表面に塗布することにより塗膜を形成し、この塗膜を加熱処理、または紫外光の照射および加熱処理を行うことにより硬化させることができる。半導体デバイス製造用組成物を塗布する方法としては、例えばスピンコート法、ロールコート法、ディップ法等が挙げられる。また、加熱処理の温度としては、通常150℃～500℃であり、好ましくは180℃～350℃である。加熱処理の時間としては、通常30秒～1,200秒であり、好ましくは45秒～600秒である。紫外光の照射の条件は、半導体デバイス製造用組成物の組成等に応じて適宜選択することができる。形成される塗付膜の膜厚としては、通常5nm～50nm程度である。

[0107] 〔（２）レジストパターン形成工程〕

（２）レジストパターン形成工程は、前記塗布膜の上面側にレジストパターンを形成する工程である。このレジストパターンを形成する方法としては、例えば（Ａ）レジスト組成物を用いる方法、（Ｂ）ナノインプリントリソグラフィー法により行う方法等が挙げられる。以下、それぞれについて説明する。

[0108] （（Ａ）レジスト組成物を用いる方法）

レジスト組成物を用いる方法を採用する場合、レジストパターン形成工程

は、

レジスト組成物で前記塗布膜の上面側にレジスト膜を形成する工程（以下、「レジスト膜形成工程」ともいう）、

前記レジスト膜を露光する工程（以下、「露光工程」ともいう）、および
露光された前記レジスト膜を現像する工程（以下、「現像工程」ともいう）

を含む。

以下、各工程について説明する。

[0109] （レジスト膜形成工程）

レジスト膜形成工程では、レジスト組成物で前記塗布膜の上面側にレジスト膜を形成する。前記レジスト組成物としては、例えば酸解離性基を有する重合体と感放射線性酸発生剤とを含有するレジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド系感光剤とを含有するポジ型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂と架橋剤とを含有するネガ型レジスト組成物等が挙げられる。このようなレジスト組成物として、市販品のレジスト組成物を使用することもできる。レジスト組成物の塗布方法としては、例えばスピコート法等の従来の方法によって塗布することができる。なお、レジスト組成物を塗布する際には、得られるレジスト膜が所望の膜厚となるように、塗布するレジスト組成物の濃度を調整する。前記レジスト膜の形成は、前記塗布膜上に反射防止膜を積層し、この積層された反射防止膜上に行ってもよい。このようにレジスト組成物を用いてレジストパターンを形成する際に、反射防止膜を形成して行くと、得られるレジストパターンの形成性をより向上させることができる。

[0110] 前記レジスト膜は、前記レジスト組成物を塗布することによって形成された塗膜をプレバーク（PB）等することにより、塗膜中の溶媒を揮発させて形成することができる。PBの温度としては、使用するレジスト組成物の種類等に応じて適宜調整できるが、30℃～200℃が好ましく、50℃～150℃がより好ましい。PBの時間としては、通常30秒～200秒であり

、好ましくは45秒～120秒である。形成されるレジスト膜の膜厚としては、通常、1nm～1500nmであり、10nm～300nmが好ましい。なお、このレジスト膜の表面にさらに他の膜を設けてもよい。

[0111] (露光工程)

露光工程では、形成された露光工程レジスト膜を露光する。この露光は、通常フォトリソマスクを介してレジスト膜に選択的に放射線を照射することにより行う。露光に用いる放射線としては、レジスト組成物に使用されている酸発生剤の種類に応じて、例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、 γ 線等の電磁波；電子線、分子線、イオンビーム等の粒子線などから適切に選択されるが、遠紫外線が好ましく、KrFエキシマレーザー光(248nm)、ArFエキシマレーザー光(193nm)、F2エキシマレーザー光(波長157nm)、Kr2エキシマレーザー光(波長147nm)、ArKrエキシマレーザー光(波長134nm)、極紫外線(波長13nm等)がより好ましい。また、液浸露光法も採用することができる。この場合、レジスト膜上に液浸上層膜形成組成物を用いて液浸上層膜を形成してもよい。

[0112] 露光後に、レジスト膜の解像度、パターンプロファイル、現像性等を向上させるため、ポストバークを行うことが好ましい。このポストバークの温度としては、使用されるレジスト組成物の種類等に応じて適宜調整できるが、50℃～180℃が好ましく、70℃～150℃がより好ましい。ポストバークの時間としては、通常30秒～200秒であり、好ましくは45秒～120秒である。

[0113] (現像工程)

現像工程では、前記露光されたレジスト膜を現像する。現像に用いる現像液としては、使用されるレジスト組成物の種類に応じて適宜選択することができる。酸解離性基を有する重合体と感放射線性酸発生剤とを含有するレジスト組成物やアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト組成物の場合には、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、*n*-プロピルア

ミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド（TMAH）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビスクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビスクロ[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性水溶液が挙げられ、ポジ型のレジストパターンを形成することができる。これらの中で、TMAH水溶液が好ましい。これらのアルカリ性水溶液は、水溶性有機溶媒、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類や、界面活性剤を適量添加したものであってもよい。

[0114] また、酸解離性基を有する重合体と感放射線性酸発生剤とを含有するレジスト組成物の場合、前記現像液として、有機溶媒を含有する液を用いることができ、ネガ型のレジストパターンを形成することができる。このように、酸解離性基を有する重合体を含有するレジスト組成物を用い、有機溶媒を含有する現像液を用いることで、より微細なレジストパターンを形成することができ、ひいては、より微細な基板のパターンを形成することができる。前記有機溶媒としては、例えば、本発明に係る半導体デバイス製造用組成物の[B]有機溶媒として例示した溶媒と同様のもの等が挙げられる。これらの中で、エステル系溶媒が好ましく、酢酸ブチルがより好ましい。

[0115] また、ネガ型化学増幅型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型レジスト組成物の場合には、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ類

の水溶液等が挙げられる。

[0116] ((B) ナノインプリントリソグラフィー法を用いる方法)

(B) ナノインプリントリソグラフィー法を用いる方法を採用する場合、レジストパターン形成方法は、

ナノインプリントリソグラフィー法により、レジスト組成物を用い、前記塗付膜上にレジストパターンを形成する工程（以下、「ナノインプリントリソグラフィー法によるレジストパターン形成工程」ともいう）を有する。

以下、この工程について説明する。

[0117] (ナノインプリントリソグラフィー法によるレジストパターン形成工程)

本工程では、ナノインプリントリソグラフィー法により、レジスト組成物を用い、前記塗付膜上にレジストパターンを形成する。本工程を詳述すると、前記塗付膜上にパターン形成層を形成する工程（以下、「パターン形成層形成工程」ともいう）と、表面に反転パターンを有するモールドの表面を疎水化处理する工程（以下、「疎水化处理工程」ともいう）と、疎水化处理した前記モールドの表面をパターン形成層に圧接する工程（以下、「圧接工程」ともいう）と、前記モールドを圧接した状態でパターン形成層を露光する工程（以下、「露光工程」ともいう）と、前記モールドを、露光されたパターン形成層から剥離する工程（以下、「剥離工程」ともいう）とを含む方法である。

以下、各工程について説明する。

[0118] (パターン形成層形成工程)

パターン形成層形成工程では、前記塗付膜上にパターン形成層を形成する。パターン形成層を構成する成分は、ナノインプリント用感放射線性組成物である。パターン形成層には、ナノインプリント用感放射線性組成物以外にも、硬化促進剤等を含有できる。硬化促進剤としては、例えば感放射線性硬化促進剤や熱硬化促進剤がある。これらの中でも、感放射線性硬化促進剤が好ましい。感放射線性硬化促進剤は、ナノインプリント用感放射線性組成物

を構成する構成単位によって適宜選択でき、例えば光酸発生剤、光塩基発生剤および光増感剤等が挙げられる。なお、感放射線性硬化促進剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0119] 前記感放射線性組成物の塗布方法としては、例えば、インクジェット法、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコード法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法、スピンコート法、スリットスキャン法等が挙げられる。

[0120] (疎水化処理工程)

疎水化処理工程では、表面に反転パターンを有するモールドの表面を疎水化処理する。前記モールドは、光透過性の材料で構成される必要がある。この光透過性の材料としては、例えばガラス、石英、PMMA、ポリカーボネート樹脂等の光透明性樹脂；透明金属蒸着膜；ポリジメチルシロキサン等の柔軟膜；光硬化膜；金属膜等が挙げられる。

[0121] 前記疎水化処理には、例えば、離型剤等が用いられる。この離型剤としては、例えばシリコン系離型剤、フッ素系離型剤、ポリエチレン系離型剤、ポリプロピレン系離型剤、パラフィン系離型剤、モンタン系離型剤、カルナバ系離型剤等が挙げられる。なお、離型剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのうち、シリコン系離型剤が好ましい。このシリコン系離型剤としては、例えばポリジメチルシロキサン、アクリルシリコーングラフトポリマー、アクリルシロキサン、アリールシロキサン等が挙げられる。

[0122] (圧接工程)

圧接工程では、疎水化処理した前記モールドの表面をパターン形成層に圧接する。パターン形成層に凹凸パターンを有するモールドを圧接することでパターン形成層中に、モールド凹凸パターンが形成される。モールドを圧接する際の圧力としては、通常0.1MPa～100MPaであり、0.1MPa～50MPaが好ましく、0.1MPa～30MPaであることがより好ましく。圧接時間としては、通常1秒～600秒であり、1秒～300秒

が好ましく、１秒～１８０秒がより好ましい。

[0123] （露光工程）

露光工程では、前記モールドを圧接した状態でパターン形成層を露光する。パターン形成層を露光することにより、ナノインプリント用感放射線性組成物に含有される光重合開始剤からラジカルが発生する。それにより、ナノインプリント用感放射線性組成物からなるパターン形成層が、モールドの凹凸パターンが転写された状態で硬化する。凹凸パターンが転写されることで、例えばＬＳＩ、システムＬＳＩ、ＤＲＡＭ、ＳＤＲＡＭ、ＲＤＲＡＭ、Ｄ－ＲＤＲＡＭ等の半導体素子の層間絶縁膜用膜、半導体素子製造時におけるレジスト膜等として利用することができる。

[0124] また、パターン形成層が熱硬化性を有する場合には、加熱硬化をさらに行ってもよい。熱硬化を行う場合、加熱雰囲気および加熱温度等は特に限定されないが、例えば不活性雰囲気下または減圧下で、４０℃～２００℃で加熱することができる。加熱はホットプレート、オーブン、ファーンネス等を用いて行うことができる。

[0125] （剥離工程）

本工程では、前記モールドを、露光されたパターン形成層から剥離する。剥離方法としては、特に限定されず例えば基材を固定してモールドを基材から遠ざかるように移動させて剥離してもよく、モールドを固定して基材をモールドから遠ざかるように移動させて剥離してもよく、これらの両方を逆方向へ引っ張って剥離してもよい。

[0126] [（３）基板パターン形成工程]

（３）基板パターン形成工程では、前記レジストパターンをマスクとした１または複数回のドライエッチングにより、基板にパターンを形成する。なお、後述するレジスト下層膜を形成している場合は、前記レジストパターンをマスクとして塗付膜、レジスト下層膜および被加工基板を順次ドライエッチングしてパターンを形成する。ドライエッチングは、公知のドライエッチング装置を用いて行うことができる。また、ドライエッチング時のソースガ

スとしては、被エッチング物の元素組成にもよるが、 O_2 、 CO 、 CO_2 等の酸素原子を含むガス、 He 、 N_2 、 Ar 等の不活性ガス、 Cl_2 、 BCl_3 等の塩素系ガス、 CHF_3 、 CF_4 等のフッ素系ガス、 H_2 、 NH_3 のガス等を使用することができる。なお、これらのガスは混合して用いることもできる。

実施例

[0127] 以下、実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。なお、以下に説明する実施例は、本発明の代表的な実施例の一例を示したものであり、これにより本発明の範囲が狭く解釈されることはない。

[0128] < [A] 生成物の合成 >

[A] 生成物の合成に用いた金属化合物は以下の通りである。

M-1 : チタン (IV) ジイソプロポキシビス (2, 4-ペンタンジオナート) (75質量%濃度の2-プロパノール溶液)

M-2 : アルミニウム (III) ジイソプロポキシエチルアセトアセテート

M-3 : ジルコニウム (IV) ・ジ-n-ブトキシド・ビス (2, 4-ペンタンジオナート) (60質量%濃度のブタノール溶液)

M-4 : タンタル (V) テトラエトキシ (2, 4-ペンタンジオナート)

M-5 : ビス (シクロペンタジエニル) タングステン (IV) ジクロリド

[0129] [合成例1]

前記化合物 (M-1) 10.0g (錯体質量 : 7.5g、20.6mmol) をプロピレングリコールモノエチルエーテル65.0gに溶解し、よく攪拌してからこの溶液に室温で30%過酸化水素水0.75g (過酸化水素として0.23g、6.6mmol) を10分かけて滴下した。次いで、室温で1時間反応を行った後にクエン酸7.9g (41.2mmol) を加えた後、室温で2時間攪拌し、溶液 (S-1) を得た。

[0130] [合成例2]

前記化合物 (M-2) 4.9g (18mmol) を2-プロパノール40.2gに溶解し、よく攪拌してからこの溶液に室温で無水マレイン酸1.8

g (18 mmol) と水 7.2 g の混合液を加えて 30 分撹拌した。次いで 30% 過酸化水素水 1.02 g (過酸化水素として 0.31 g、9.0 mmol) を室温で 10 分かけて滴下した。室温で 3 時間反応させた後、この溶液に酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル 42.2 g を追加し溶液 (S-2) を得た。

[0131] [合成例 3]

前記化合物 (M-3) 16.7 g (錯体質量: 10.0 g、23 mmol) を 1-ブタノール 99.6 g に溶解し、よく撹拌してからこの溶液に 30% 過酸化水素水 1.3 g (過酸化水素として 0.39 g、11.5 mmol) を室温で 10 分かけて滴下した。次いで 60℃ で 1 時間反応を行った後に室温で冷却し、さらにジエチレングリコール 1.2 g (11.5 mmol) を加えた後、室温で 2 時間撹拌し、溶液 (S-3) を得た。

[0132] [合成例 4]

前記化合物 (M-4) 4.6 g (10 mmol) をジブチルエーテル 44.32 g に溶解し、よく撹拌してからこの溶液に 30% 過酸化水素水 1.1 g (過酸化水素として 0.34 g、10 mmol) を室温で 10 分かけて滴下した。次いで 60℃ で 1 時間反応を行った後に室温で冷却し、さらにエチレンジアミン 0.30 g (5.0 mmol) を加えた後、室温で 1 時間撹拌し、溶液 (S-4) を得た。

[0133] [合成例 5]

前記化合物 (M-5) 3.8 g (10 mmol) を乳酸エチル 44.42 g に溶解し、よく撹拌してからこの溶液に 30% 過酸化水素水 0.57 g (過酸化水素として 0.17 g、5.0 mmol) を室温で 10 分かけて滴下した。次いで室温で 2 時間反応を行った後、さらに乳酸 0.90 g (10 mmol) を加えた後、室温で 1 時間撹拌し溶液 (S-5) を得た。

[0134] [合成例 6]

前記合成例 1 において、クエン酸を添加しなかった以外は、合成例 1 と同様の操作を行い、溶液 (S-6) を得た。

[0135] [比較合成例 1]

前記合成例 1 において、30%過酸化水素水 0.75 g を加えるところを純水 0.52 g とした以外は、合成例 1 と同様の操作を行い、溶液 (CS-1) を得た。

[0136] <半導体デバイス製造用組成物の調製>

半導体デバイス製造用組成物の調製に用いた [C] 架橋促進剤は、以下の通りである。

C-1 : 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

C-2 : 酢酸テトラメチルアンモニウム

[0137] [実施例 1]

前記で得られた [A] 生成物の溶液 (S-1) を、孔径 0.2 μm のフィルターでろ過して、半導体デバイス製造用組成物 (J-1) を調製した。なお膜厚を薄くする必要がある場合は、合成例で用いた溶剤 (複数ある場合は沸点の高いもの) で適宜希釈した後、孔径 0.2 μm のフィルターでろ過した。

[0138] [実施例 2～6 および比較例 1]

下記表 1 に示す種類の [A] 生成物の溶液を用い、必要に応じて、表 1 に示す種類および量の [C] 架橋促進剤を用いた以外は実施例 1 と同様に操作して、半導体デバイス製造用組成物 (J-2) ～ (J-6) および (CJ-1) を調製した。なお、「-」は該当する成分を使用しなかったことを示す。また、[C] 架橋促進剤の使用量は、[A] 生成物の溶液 100 質量部に対する使用量 (質量部) である。

[0139] <評価>

前記で調整した半導体デバイス製造用組成物について、下記の方法に従って、それぞれの項目について評価を行った。結果は下記の表 1 に示す。

[0140] [パターン基板埋込み性]

45 nm のライン/スペースパターン (アスペクト比は 2～10) が形成された、基板としてのシリコンウェハ上に、半導体デバイス製造用組成物を

滴下した後、1, 500 rpmで30秒間基板を回転させ、塗膜（未加熱膜）を形成した。この塗膜を、250℃のホットプレート上で60秒間焼成させた。その後、ライン／スペースパターンへの膜の埋込み性について、上部並びに断面でのSEM観察を実施し確認した。なお、表1中の記号は、以下の評価を示す。

A（非常に良好）：SEM観察でアスペクト比が5以上でも埋込み不良が無いことを確認した。

B（良好）：SEM観察でアスペクト比が5以上では埋込み不良があるものの、2～5の範囲では埋込み不良が無いことを確認した。

C（不良）：SEM観察でアスペクト比が2～5の範囲でも埋込み不良があることを確認した。

[0141] [塗布膜の応力]

8インチのシリコンウェハへの半導体デバイス製造用組成物の塗布・成膜前後において、1, 500 rpmで30秒間基板を回転させ、塗膜を、250℃のホットプレート上で60秒間焼成）におけるウェハの反りを、KLAテンコール社のFLEX-2320型薄膜ストレス測定装置で測定し、前記半導体デバイス製造用組成物より得られる膜の膜厚と合わせて計算することで各膜の膜応力を分析した。なお、表1中の記号「+」は膜の水平方向において収縮の応力を（凹型）、記号「-」は膨張の応力を（凸型）示している。

[0142] [レジストパターン形成性]

（レジスト組成物－アルカリ水溶液現像の場合）

基板としてのシリコンウェハ上に、レジスト下層膜形成組成物（JSR株式会社製「NFC HM8005」）をスピナーによって塗布し、250℃のホットプレート上で60秒間乾燥させることにより、膜厚300nmのレジスト下層膜を形成した。形成したレジスト下層膜上に半導体デバイス製造用組成物をスピナーによって塗布し、250℃のホットプレート上で60秒間焼成することにより膜厚20nmの塗布膜を形成した。形成

した塗付膜上にレジスト組成物（ＪＳＲ株式会社製「ＡＲＸ２０１４Ｊ」）を塗布し、９０℃で６０秒間乾燥させ膜厚１００ｎｍのレジスト膜を形成した。形成したレジスト膜上に液浸上層膜形成組成物（ＪＳＲ株式会社製「ＮＦＣ ＴＣＸ０９１－７」）を塗布し、９０℃で６０秒間乾燥させ膜厚３０ｎｍの液浸上層膜を形成した。次に、形成されるラインとスペースの幅が共に５０ｎｍであるラインアンドスペースパターン形成用のフォトマスクを介して、ＡｒＦエキシマレーザー照射装置（株式会社ニコン製「Ｓ６１０Ｃ」）を用い、液浸露光法によって１６ｍＪ／ｃｍ^２の露光量で露光した後、レジスト膜を含む基板を１１５℃で６０秒間加熱した。次いで、２．３８質量％テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液を現像液として用い３０秒間現像し、５０ｎｍの１Ｌ／１Ｓレジストパターンを形成した。形成したレジストパターンを走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ社）で観察し、５０ｎｍのラインアンドスペースのパターンにおいて、レジストパターンのボトム形状が裾広がり形状になっていない場合は、レジストパターン形成性は「Ａ（良好）」と、裾広がり形状になっている場合は、「Ｂ（不良）」と評価した。形成したレジストパターンをマスクとして塗付膜および基板に対し、ドライエッチング装置（東京エレクトロン社の「Ｔｅｌｉｕｓ ＳＣＣＭ」）を用いて順次ドライエッチングすることでパターン転写を行った。

[0143] （レジスト組成物－有機溶媒現像の場合）

基板としてのシリコンウェハ上に、レジスト下層膜形成組成物（ＪＳＲ株式会社製「ＮＦＣ ＨＭ８００５」）をスピンコーターによって塗布し、２５０℃のホットプレート上で６０秒間乾燥させることにより、膜厚３００ｎｍのレジスト下層膜を形成した。形成したレジスト下層膜上に半導体デバイス製造用組成物をスピンコーターによって塗布し、２５０℃のホットプレート上で６０秒間焼成することにより膜厚２０ｎｍの塗布膜を形成した。形成した塗付膜上にレジスト組成物（ＪＳＲ株式会社製「ＡＲＸ２０１４Ｊ」）を塗布し、９０℃で６０秒間乾燥させ膜厚１００ｎｍのレジスト膜を形成し

た。形成したレジスト膜上に液浸上層膜形成組成物（JSR株式会社製「NFC TCX091-7」）を塗布し、90℃で60秒間乾燥させ膜厚30nmの液浸上層膜を形成した。次に、形成されるラインとスペースの幅が共に40nmであるラインアンドスペースパターン形成用のフォトマスクを介して、ArFエキシマレーザー照射装置（株式会社ニコン製「S610C」）を用い、液浸露光法によって16mJ/cm²の露光量で露光した後、レジスト膜を含む基板を115℃で60秒間加熱した。次いで、酢酸ブチルを現像液として30秒間パドル現像し、メチルイソブチルカービノール（MIBC）でリンスした。2,000rpm、15秒間振り切りでスピンドライすることにより、40nmの1L/1Sレジストパターンを形成した。形成したレジストパターンを走査型電子顕微鏡（株式会社日立ハイテクノロジーズ製）で観察し、40nmのラインアンドスペースのパターンにおいて、レジストパターンのボトム形状が裾広がり形状にならない場合は、レジストパターン形成性は「A（良好）」と、裾広がり形状になる場合は「B（不良）」と評価した。形成したレジストパターンをマスクとして塗付膜および基板に対し、ドライエッチング装置（東京エレクトロン株式会社製「Tellius SCCM」）を用いて順次ドライエッチングすることでパターン転写を行った。

[0144] [エッチング選択性]

前記エッチング装置を用いて、半導体デバイス製造用組成物を用いて形成した前記塗付膜について、以下の2通りの方法でエッチングし、エッチング選択性を評価した。

(1) レジスト下層膜エッチング条件

チャンバー圧力	12Pa
O ₂ ガス流量	300sccm
N ₂ ガス流量	100sccm
Upper RFパワー	800W
Lower RFパワー	300W

(2) 二酸化シリコン膜エッチング条件

チャンバー圧力	1 2 P a
C F ₄ ガス流量	5 0 0 s c c m
N ₂ ガス流量	2 0 0 s c c m
A r ガス流量	2 0 0 s c c m
U p p e r R F パワー	5 0 0 W
L o w e r R F パワー	3 0 0 W

(1) (2) 各々の条件において、それぞれ上記レジスト下層膜 (N F C H M 8 0 0 5) および二酸化シリコン膜を 1 0 0 n m エッチングするのと同等の時間、エッチング処理を実施した。

これらの各エッチング条件において、塗布膜の初期膜厚とエッチング後の膜厚の差が (1) の条件において 1 0 n m 未満の場合、(2) の条件において 3 0 n m 未満の場合、それぞれ「A (良好)」と、(1) の条件において 1 0 n m 以上の場合、(2) の条件において 3 0 n m 以上の場合、それぞれ「B (不良)」と評価した。

エッチング選択性が良好と評価された場合、半導体デバイス製造用組成物から形成される塗付膜は、それぞれの膜を加工する際のマスク膜として良好に機能することができる。

[0145] [表1]

	[A]生成物 溶液 100質量部	架橋促進剤		評価					
		種類	使用量 (質量部)	膜応力 (MPa)	パターン基板 埋込性	レジストパターン形成性 アルカリ 水溶液現像	耐エッチング性 有機溶媒 現像	レジスト 下層膜	二酸化 シリコン膜
実施例1	S-1	-	-	20	A	A	A	A	A
実施例2	S-2	C-1	0.025	25	A	A	A	A	A
実施例3	S-3	-	-	18	A	A	A	A	A
実施例4	S-4	C-2	0.05	28	A	A	A	A	A
実施例5	S-5	-	-	-2	A	A	A	A	B
実施例6	S-6	-	-	77	B	A	A	A	A
比較例1	CS-1	-	-	105	C	A	A	A	A

[0146] 表1に示すように、実施例1～5の半導体デバイス製造用組成物は、微細

なウエハのライン／スペースパターンにも埋込みを実現できることが示された。また、ベーク後の膜応力も小さいことが分かった。さらに、形成される塗付膜は、エッチング選択性に優れ、かつレジストパターンの形成性に優れていることが分かった。

[0147] 実施例5の二酸化シリコン膜エッチング条件における耐エッチング性は不良であるが、これはベークによって得られる酸化タングステン膜が二酸化シリコン膜のエッチング条件で容易にエッチングされてしまうことに起因している。この結果から、実施例5の半導体デバイス製造用組成物は、レジスト下層膜エッチング加工時のマスクとして用いることが望ましいといえる。

[0148] 実施例6は、合成時に架橋性の有機基を用いなかった例であるが、微細なウエハのライン／スペースパターンへの埋込み性は、実施例1～5に比べると劣っていたが、比較例1と比べると良好であった。また、ベーク膜の膜応力も、実施例1～5に比べると収縮側に大きかったが、比較例1と比べると、抑制されていた。この結果から、本発明に係る半導体デバイス製造用組成物に含有する〔A〕生成物の合成には、過酸化水素に加えて、架橋性の有機基を用いることが好ましいことが分かった。

[0149] 一方、比較例1は合成時に過酸化水素を用いなかった例であるが、微細なウエハのライン／スペースパターンへの埋込み性が不良であり、またベーク膜の膜応力も収縮側に大きいことが分かった。このことから、微細なウエハのライン／スペースパターンへの埋込み性を確保し、かつ膜の応力を低減するには、本発明に係る半導体デバイス製造用組成物に含有する〔A〕生成物の合成において、過酸化水素の利用が必須であることが分かった。

産業上の利用可能性

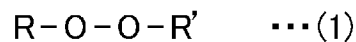
[0150] 本発明は、塗布回転成膜時のウエハ上の微細パターンへの埋込性が良好で、ベーク後の膜応力も小さく、かつレジストパターン形成性およびエッチング選択性にも優れる半導体デバイス製造用組成物、並びにパターン形成方法を提供することができる。特に今後、微細パターンへのエッチング耐性の高い多層材料の埋込みが必要とされる3次元構造デバイスの製造プロセスにお

いて、極めて好適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 有機溶媒 [I] 中において、金属化合物と、下記化学式 (1) で表される化合物と、を混合することにより得られる生成物と、
有機溶媒 [I I] と、
を含有する半導体デバイス製造用組成物。

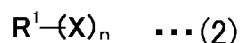
[化1]



(式 (1) 中、R、R' は、各々独立に、水素原子、炭素数 2 ～ 20 の鎖状または環状のアルキル基、炭素数 2 ～ 20 の鎖状または環状のアルキルカルボニル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、または炭素数 6 ～ 20 のアリーロキシ基を表し、上記環状のアルキル基、環状のアルキルカルボニル基、アリール基、またはアリーロキシ基における水素原子の一部は置換基で置換されていても良い。)

- [請求項2] 前記生成物は、さらに、下記化学式 (2) で表される化合物を混合して得られる請求項 1 記載の半導体デバイス製造用組成物。

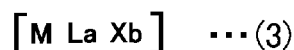
[化2]



(式 (2) 中、R¹ は、n 価の有機基である。X は、-OH、-COOH、-NCO または -NR^aR^b である。R^a、R^b は同一または異なる水素または 1 価の有機基である。n は、2 ～ 4 の整数である。複数の X は同一でも異なってもよい。)

- [請求項3] 前記金属化合物は、下記化学式 (3) で表される金属化合物である請求項 1 または 2 に記載の半導体デバイス製造用組成物。

[化3]



(式 (3) 中、M は、チタン原子、アルミニウム原子、ジルコニウム原子、タンタル原子、ハフニウム原子、モリブデン原子またはタング

ステン原子である。Lは、多座配位子である。aは、1～3の整数である。aが2以上の場合、複数のLは同一でも異なってもよい。Xは、ハロゲン配位子、ヒドロキシ配位子、カルボキシ配位子、アルコキシ配位子、カルボキシレート配位子またはアミド配位子である。bは、2～6の整数である。複数のXは同一でも異なってもよい。但し、 $a + b$ は7以下である。）

[請求項4] 前記式(1)におけるRおよびR'が水素原子である請求項1から3のいずれか一項に記載の半導体デバイス製造用組成物。

[請求項5] 水を含み、
前記有機溶媒[II]の重量が、前記水の重量以上である請求項1から4のいずれか一項に記載の半導体デバイス製造用組成物。

[請求項6] 前記有機溶媒[I]と前記有機溶媒[II]は、同一である請求項1から5のいずれか一項に記載の半導体デバイス製造用組成物。

[請求項7] 多層レジストプロセス用として用いられる請求項1から6のいずれか一項に記載の半導体デバイス製造用組成物。

[請求項8] (1) 基板の上面側に、請求項1から7のいずれか一項に記載の半導体デバイス製造用組成物を塗布する工程、
(2) 前記塗布膜の上面側にレジストパターンを形成する工程、および、
(3) 前記レジストパターンをマスクとした1または複数回のドライエッチングにより前記基板にパターンを形成する工程、
を行うパターン形成方法。

[請求項9] 前記(2)のレジストパターン形成工程が、
前記塗布膜上に反射防止膜を積層する工程、および
積層された前記反射防止膜上にレジストパターンを形成する工程、
を行う請求項8に記載のパターン形成方法。

[請求項10] (0) 基板上にレジスト下層膜を形成する工程、
をさらにを行い、

前記（１）の塗布工程では、前記レジスト下層膜上に前記半導体デバイス製造用組成物を塗布する請求項８または９記載のパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056190

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/027(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, G03F7/26(2006.01)i, H01L21/3065(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)

H01L21/027, 21/3065, G03F7/00, 7/06-7/07, 7/12-7/14, 7/26-7/42

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
X A	JP 63-216042 A (Hitachi, Ltd.), 08 September 1988 (08.09.1988), examples 1, 10 & US 5061599 A	1, 4-5, 7 2-3, 6, 8-10
A	JP 02-141755 A (Hitachi, Ltd.), 31 May 1990 (31.05.1990), page 2, upper left column, line 5 to lower right column, line 10; example 1 (Family: none)	1-10

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 May 2015 (18.05.15)

Date of mailing of the international search report
02 June 2015 (02.06.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/027(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, G03F7/26(2006.01)i, H01L21/3065(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. H01L 21/027, 21/3065, G03F 7/00, 7/06-7/07, 7/12-7/14, 7/26-7/42

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
X A	JP 63-216042 A（株式会社日立製作所）1988.09.08, 実施例1、10 & US 5061599 A	1, 4-5, 7 2-3, 6, 8-10
A	JP 02-141755 A（株式会社日立製作所）1990.05.31, 第2頁左上欄5行目ー右下欄10行目、実施例1（ファミリーなし）	1-10

☐ 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

1 8 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 6 . 2 0 1 5

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）

松岡 智也

2 M

3 1 0 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 4