

(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/133597 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) *G03F 7/26* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058270
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 28 日(28.03.2012)
- (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 2011-076627 2011 年 3 月 30 日(30.03.2011) JP
特願 2011-202480 2011 年 9 月 15 日(15.09.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高梨 和憲 (TAKANASHI Kazunori) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 滝本 嘉夫 (TAKIMOTO Yoshio) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 森 隆 (MORI Takashi) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 中原 一雄 (NAKAHARA Kazuo) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 元成 正之 (MOTONARI Masayuki) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 天野 一規 (AMANO Kazunori); 〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町 1 丁目 1 番 18 号 富士興業西元町ビル 6 階 天野特許事務所内 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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: MULTILAYER RESIST PROCESS PATTERN FORMING METHOD AND INORGANIC FILM FORMING COMPOSITION FOR MULTILAYER RESIST PROCESS

(54) 発明の名称: 多層レジストプロセスパターン形成方法及び多層レジストプロセス用無機膜形成組成物

(57) Abstract: The present invention is a multilayer resist process pattern forming method which includes the following steps: (1) a step for forming an inorganic film on a substrate-for-processing; (2) a step for forming a protective film on the inorganic film; (3) a step for forming a resist pattern on the protective film; and (4) a step for forming a pattern on the substrate-for-processing by etching with the resist pattern as mask. The method further comprises (0) a step for forming a resist underlayer film on the substrate-for-processing. In step (1) it is preferred that an inorganic film be formed on the resist underlayer film. It is preferred that step (3) include the following steps: (3a) a step for forming a resist film on the protective film using a resist composition; (3b) a step for exposing the resist film by projecting radiation through the photomask; and (3c) a step for forming a resist pattern by developing the exposed resist film.

(57) 要約: 本発明は、(1) 被加工基板上側に、無機膜を形成する工程、(2) 上記無機膜上に、保護膜を形成する工程、(3) 上記保護膜上に、レジストパターンを形成する工程、及び(4) 上記レジストパターンをマスクとしたエッチングにより、被加工基板上にパターンを形成する工程を有する多層レジストプロセスパターン形成方法である。(0) 被加工基板上にレジスト下層膜を形成する工程をさらに有し、上記工程(1)において、無機膜を上記レジスト下層膜上に形成することが好ましい。上記工程(3)が、(3a) 上記保護膜上に、レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、(3b) フォトマスクを介した放射線の照射により、上記レジスト膜を露光する工程、及び(3c) 上記露光されたレジスト膜の現像により、レジストパターンを形成する工程を有することが好ましい。

WO 2012/133597 A1

明 細 書

発明の名称：

多層レジストプロセスパターン形成方法及び多層レジストプロセス用無機膜形成組成物

技術分野

[0001] 本発明は、多層レジストプロセスパターン形成方法及び多層レジストプロセス用無機膜形成組成物に関する。

背景技術

[0002] 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、無機材料を用いて無機膜を形成した後、この無機膜上にレジスト組成物をさらに塗布して無機膜とはエッチング選択比の異なるレジスト膜を形成し、次いで露光によってマスクパターンを転写し、現像液で現像することによりレジストパターンを得る。引き続きドライエッチングによりこのレジストパターンを無機膜に転写し、この無機膜のパターンを最終的に被加工基板に転写することにより所望のパターンが施された基板が得られる。

[0003] この多層レジストプロセスにおいて、被加工基板をより微細に加工するため、上記レジスト膜の薄膜化が進んでいる。そのため、上記無機膜として、よりエッチング選択比が高い膜が求められており、金属含有の無機膜を用いることが検討されている（特開2000-275820号公報、特開2002-343767号公報及び国際公開第2006/40956号参照）。

[0004] しかしながら、多層レジストプロセスにおいて、無機膜としてかかる金属含有膜を用いた場合、この無機膜上のレジスト膜をアルカリ現像液で現像する際に、無機膜からアルカリ現像液中へ金属が溶出し、現像装置等の汚染の原因になる。従って、このような無機膜を用いる多層レジストプロセスにおいて、レジスト膜現像時の無機膜からの金属溶出を抑制することができるパターン形成方法が望まれている。また、上記無機膜上にレジスト組成物の塗

布によりレジスト膜を形成した際に、無機膜からレジスト膜内へ金属成分が溶出することがある。レジスト膜内へ金属成分が溶出した場合、現像不良等を引き起こし、半導体装置の良品歩留りを著しく低下させるおそれがある。よって、このようなレジスト膜内への金属成分の溶出を抑制できる手法も併せて必要な状況となっている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2000-275820号公報
特許文献2：特開2002-343767号公報
特許文献3：国際公開第2006/40956号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、無機膜を用いる多層レジストプロセスにおいて、無機膜からの金属溶出を抑制することができるパターン形成方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0007] 上記課題を解決するためになされた発明は、
- (1) 被加工基板の上側に、無機膜を形成する工程、
 - (2) 上記無機膜上に、保護膜を形成する工程、
 - (3) 上記保護膜上に、レジストパターンを形成する工程、及び
 - (4) 上記レジストパターンをマスクとしたエッチングにより、被加工基板にパターンを形成する工程
- を有する多層レジストプロセスパターン形成方法である。
- [0008] 本発明のパターン形成方法によれば、無機膜とレジスト膜との間に、非金属膜等の保護膜を形成することで、現像液と無機膜との接触を低減し、また無機膜からの溶出金属の移動を抑制することができると考えられ、その結果、無機膜からの金属溶出を抑制することができる。

- [0009] また、当該パターン形成方法は、
（０）被加工基板上にレジスト下層膜を形成する工程、
をさらに有し、
上記工程（１）において、無機膜を上記レジスト下層膜上に形成することも好ましい。
- [0010] 当該パターン形成方法によれば、多層レジストプロセスにおいて、より微細なパターンの形成が可能となる。
- [0011] 上記工程（３）は、
（３ a）上記保護膜上に、レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、
（３ b）フォトリソマスクを介した放射線の照射により、上記レジスト膜を露光する工程、及び
（３ c）上記露光されたレジスト膜の現像により、レジストパターンを形成する工程
を有することが好ましい。
- [0012] 当該パターン形成方法の工程（３）が上記工程を有することで、より微細なパターンの形成が可能となる。
- [0013] 上記工程（３）において、レジストパターンをナノインプリントリソグラフィ法により形成することも好ましい。
- [0014] 当該パターン形成方法によれば、ナノインプリントリソグラフィ法によるレジストパターンの形成を介することによっても、微細なパターンの形成が可能となる。
- [0015] 上記工程（１）において、上記無機膜を、
〔Ａ〕加水分解性基を有する金属化合物、加水分解性基を有する金属化合物の加水分解物及び加水分解性基を有する金属化合物の加水分解縮合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物、並びに
〔Ｂ〕有機溶媒
を含有する組成物を用いて形成することが好ましい。

- [0016] 上記無機膜が上記特定の組成物により形成されることで、簡便に無機膜を形成することができ、その結果、多層レジストプロセスの生産性を高めることができる。
- [0017] [A] 化合物の金属種は、第3族元素、第4族元素、第5族元素、第6族元素、第12族元素及び第13族元素からなる群より選択される少なくとも1種の金属元素であることが好ましい。上記無機膜を形成する組成物の[A]化合物が上記特定の金属元素の化合物であることで、エッチング選択比の観点から、より微細なパターンの形成が可能となる。
- [0018] 上記保護膜は、有機膜又はシリコン含有膜であることが好ましい。上記保護膜が、上記特定の膜であることで、アルカリ現像液の拡散や無機膜からの金属の拡散を効果的に抑制することができると考えられ、その結果、無機膜からの金属溶出をより抑制することができる。また形成されるレジストパターンのパターン形状を良好にすることができる。
- [0019] 上記シリコン含有膜は、
[a] ポリシロキサン、及び
[b] 有機溶媒
を含有する組成物を用いて形成されることが好ましい。
- [0020] 上記シリコン含有膜が、上記組成物を用いて形成されることで、シリコン含有膜をより簡便に形成することができ、その結果、多層レジストプロセスの生産性を高めることができる。
- [0021] 上記有機膜の炭素含有率は、45質量%以上70質量%未満であることが好ましい。上記有機膜の炭素含有率を上記特定範囲とすることで、所望のレジストパターンをより効果的に被加工基板へ転写することができ、かつ無機膜からの金属溶出をより抑制することができる。
- [0022] 上記シリコン含有膜のケイ素含有率は、20質量%以上であることが好ましい。上記シリコン含有膜のケイ素含有率を上記特定範囲とすることで、レジスト膜とのエッチング選択性が確保でき、所望のレジストパターンをより効果的に被加工基板へ転写することができる。

[0023] 上記保護膜の膜厚は、100nm以下であることが好ましい。上記保護膜の膜厚を上記特定範囲とすることで、より効果的に無機膜からの金属溶出を抑制させつつ、所望のレジストパターンを被加工基板へ転写することができる。

[0024] 本発明は、

[A1] 加水分解性基を有する金属化合物、加水分解性基を有する金属化合物の加水分解物及び加水分解性基を有する金属化合物の加水分解縮合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物、

[B] 有機溶媒、並びに

[D] 架橋促進剤

を含有する多層レジストプロセス用無機膜形成組成物であって、

[A1] 化合物が、第6族元素、第12族元素及び第13族元素からなる群より選択される少なくとも1種の金属元素（以下、「特定元素（1）」とも称する）を含有し、かつ上記第6族元素、第12族元素及び第13族元素からなる群より選択される少なくとも1種の金属元素の含有割合が、[A1] 化合物に含まれる金属元素及び半金属元素の合計量に対し50モル%以上であることを特徴とする多層レジストプロセス用無機膜形成組成物（以下、「無機膜形成組成物（A）」とも称する）を含む。

[0025] 当該無機膜形成組成物（A）は[A1] 化合物を含有し、かつ上記特定元素（1）の含有割合を上記特定範囲とすることに加えて[D] 架橋促進剤を含有することで、加熱等の処理により[A1] 化合物をより高分子量化することができ、その結果、形成される無機膜と有機膜との間のエッチング選択比を向上することができる。

[0026] 当該無機膜形成組成物（A）は、[C] 水をさらに含有することが好ましい。当該組成物が、[C] 水をさらに含有することで無機膜形成反応を促進することができる。

[0027] 本発明はさらに、

[A2] 加水分解性基を有する金属錯体（I）、加水分解性基を有する金

属錯体（１）の加水分解物及び加水分解性基を有する金属錯体（１）の加水分解縮合物からなる群より選択される少なくとも１種の化合物、並びに

〔Ｂ〕有機溶媒

を含有する多層レジストプロセス用無機膜形成組成物であって、

〔Ａ２〕化合物が、第３族元素、第４族元素及び第５族元素からなる群より選択される少なくとも１種の金属元素（以下、「特定元素（２）」とも称する）を含有し、かつ上記第３族元素、第４族元素及び第５族元素からなる群より選択される少なくとも１種の金属元素の含有割合が、〔Ａ２〕化合物に含まれる金属元素及び半金属元素の合計量に対し５０モル％以上であることを特徴とする多層レジストプロセス用無機膜形成組成物（以下、「無機膜形成組成物（Ｂ）」とも称する）を含む。

[0028] 当該無機膜形成組成物（Ｂ）は〔Ａ２〕化合物を含有し、かつ上記特定元素（２）の含有割合を上記特定範囲とすることで、無機膜上に形成するレジストパターンの形成性及び形成される無機膜と有機膜との間のエッチング選択比を向上することができる。

[0029] 当該無機膜形成組成物（Ｂ）は、〔Ｃ〕水をさらに含有することが好ましい。当該無機膜形成組成物（Ｂ）が、〔Ｃ〕水をさらに含有することで無機膜形成反応を促進することができる。

[0030] 当該組成物（Ｂ）は、〔Ｄ〕架橋促進剤をさらに含有することが好ましい。当該組成物（Ｂ）が〔Ｄ〕架橋促進剤をさらに含有することで、加熱等の処理により〔Ａ２〕化合物をより高分子量化することができ、その結果、形成される無機膜と有機膜との間のエッチング選択比をより向上することができる。

[0031] 当該無機膜形成組成物（Ａ）及び無機膜形成組成物（Ｂ）は、多層レジストプロセスにおける以下のパターン形成方法（以下、「パターン形成方法（１）」とも称する）に好適に用いられる。

[0032] 上記パターン形成方法（１）は、

（１）当該無機膜形成組成物（Ａ）又は当該無機膜形成組成物（Ｂ）を用

い、被加工基板の上側に無機膜を形成する工程、

(2) レジスト組成物を用い、上記無機膜上にレジスト膜を形成する工程

、

(3) フォトマスクを介した放射線の照射により、上記レジスト膜を露光する工程、

(4) 上記露光されたレジスト膜の現像により、レジストパターンを形成する工程、及び

(5) 上記レジストパターンをマスクとした1又は複数回のドライエッチングにより、被加工基板にパターンを形成する工程を有する。

[0033] 当該無機膜形成組成物(A)又は無機膜形成組成物(B)を用いたパターン形成方法(1)によると、レジスト膜を薄膜化する場合においてもレジストパターンの消失、型崩れ、曲がり等を抑制でき忠実なパターン転写が可能となる。これにより本発明はより微細な加工サイズが要求されるパターン形成においても好適に適用することができる。

[0034] また、パターン形成方法(1)は、

(0) 被加工基板上にレジスト下層膜を形成する工程、
をさらに有し、

上記工程(1)において、無機膜を上記レジスト下層膜上に形成することが好ましい。当該無機膜形成組成物(A)及び(B)は、有機材料と無機材料との間で優れたエッチング選択比が得られることから、無機膜及び有機膜を有するレジスト下層膜を順次、ドライエッチングプロセスを用いてレジストパターンの転写を良好に行うことができる。

[0035] 上記パターン形成方法(1)において、

上記工程(2)におけるレジスト組成物は、

[α] 酸の作用により解離する酸解離性基を有する重合体(以下、「[α] 重合体」とも称する)

を含有し、

上記工程（４）における現像を有機溶媒を含む現像液で行い、ネガ型のレジストパターンを形成することも好ましい。

[0036] このように、上記構成とすることでレジストパターンの膜減りを抑制することができる。その結果、パターン形成方法（１）によれば、より忠実なパターン転写が可能となる。

[0037] 当該無機膜形成組成物（Ａ）及び無機膜形成組成物（Ｂ）は、多層レジストプロセスにおける以下のパターン形成方法（以下、「パターン形成方法（１１）」とも称する）にも好適に用いられる。

[0038] 上記パターン形成方法（１１）は、

（１）当該無機膜形成組成物（Ａ）又は無機膜形成組成物（Ｂ）を用い、被加工基板の上側に無機膜を形成する工程、

（２'）ナノインプリントリソグラフィー法により、上記無機膜上にレジストパターンを形成する工程、及び

（５）上記レジストパターンをマスクとした１又は複数回のドライエッチングにより、被加工基板にパターンを形成する工程を有する。

[0039] また、パターン形成方法（１１）は、

（０）被加工基板上にレジスト下層膜を形成する工程、をさらに有し、

上記工程（１）において、無機膜を上記レジスト下層膜上に形成することが好ましい。

[0040] 上記パターン形成方法（１１）によれば、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の形成を介することによって、忠実なパターン転写が可能となる。

発明の効果

[0041] 以上、説明したように、本発明のパターン形成方法によれば、無機膜を用いる多層レジストプロセスにおいて、無機膜からの金属溶出を抑制することができる。従って無機膜を用いる多層レジストプロセスによるパターン形成

において、溶出金属に起因する現像不良等の発生の抑制及び溶出金属による装置の汚染の低減をすることができる。また、本発明は、レジストパターン形成性及びエッチング選択比に優れる多層レジストプロセス用無機膜形成組成物を提供することができる。当該無機膜形成組成物を用いた多層レジストプロセスにおいては、有機膜を薄膜化する場合においてもレジストパターンの消失、型崩れ、曲がり等を抑制でき忠実なパターン転写が可能となる。従って、本発明は、今後更に微細化が進行するとみられるＬＳＩの製造、特に微細なコンタクトホール等の形成に極めて好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0042] <パターン形成方法>

当該パターン形成方法は、

(１) 被加工基板の上側に、無機膜を形成する工程、

(２) 上記無機膜上に、保護膜を形成する工程、

(３) 上記保護膜上に、レジストパターンを形成する工程、及び

(４) 上記レジストパターンをマスクとしたエッチングにより、被加工基板にパターンを形成する工程

を有する。

[0043] 当該パターン形成方法によると、上記(２)工程を設けることで、無機膜を用いる多層レジストプロセスにおいて、無機膜からの金属溶出を抑制することができる。なお、「多層レジストプロセス」とは、複数の層を形成し、各層をエッチングにより加工して最終的に被加工基板にパターンを形成する方法をいい、好ましくはエッチングを複数回行う。以下、各工程を詳述する。

[0044] [工程(１)]

本工程では、被加工基板の上側に無機膜を形成する。「無機膜」とは、金属元素を含有する膜をいい、金属元素の含有率が好ましくは５０質量％以上、さらに好ましくは６０質量％以上の膜をいう。無機膜としては、上記性質を有する限り特に限定されないが、例えば、金属膜、金属酸化物含有膜、金

属窒化物含有膜等が挙げられる。

[0045] 上記被加工基板としては、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製）、シルク（ダウケミカル製）、LKD5109（JSR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。ポリシリコンや、ポリシリコン中へ金属成分を注入したいわゆるメタルゲート膜等も含まれる。また、この被加工基板としては、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。

[0046] 上記無機膜の形成方法としては、特に限定されず、例えば、無機膜形成用組成物の塗布による方法、真空蒸着法等の物理蒸着による方法、プラズマCVD、熱CVD、大気圧CVD等のCVDによる方法、スパッタリングによる方法、イオンプレーディング法等のPVDによる方法等が挙げられる。これらの中でも、簡便に無機膜を形成できることから、無機膜形成用組成物の塗布による方法が好ましい。

[0047] 無機膜形成用組成物の塗布による方法によれば、具体的には、無機膜形成用組成物を被加工基板の表面に塗布することによりこの組成物の塗膜を形成し、この塗膜を加熱処理、又は紫外光の照射及び加熱処理を行うことにより硬化させることで無機膜を形成することができる。

[0048] <無機膜形成用組成物>

無機膜形成用組成物としては、無機膜を形成できる限り特に限定されないが、より簡便に無機膜を形成でき、多層レジストプロセスの生産性を高める観点からは、

[A] 加水分解性基を有する金属化合物、加水分解性基を有する金属化合物の加水分解物及び加水分解性基を有する金属化合物の加水分解縮合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物（以下、「[A]化合物」ともいう）、並びに

[B] 有機溶媒

を含有する組成物が好ましい。また、この組成物には、[C] 水及び[D]

架橋促進剤を好適に含有させることができ、界面活性剤等を含有させてもよい。

[0049] [[A] 化合物]

[A] 化合物は加水分解性基を有する金属化合物、加水分解性基を有する金属化合物の加水分解物及び加水分解性基を有する金属化合物の加水分解縮合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物である。

[0050] [A] 化合物の金属種としては、金属元素である限り特に限定されないが、エッチング選択比の観点からは、第3族元素、第4族元素、第5族元素、第6族元素、第12族元素及び第13族元素からなる群より選択される少なくとも1種の金属元素（以下、「特定元素」ともいう）が好ましい。

[0051] 特定元素としては、例えば

Sc（スカンジウム）、Y（イットリウム）等の第3族元素；

Ti（チタン）、Zr（ジルコニウム）、Hf（ハフニウム）等の第4族元素；

V（バナジウム）、Nb（ニオブ）、Ta（タンタル）等の第5族元素；

Cr（クロム）、Mo（モリブデン）、W（タングステン）等の第6族元素；

Zn等の第12族元素；

Al（アルミニウム）、Ga（ガリウム）、In（インジウム）、Tl（タリウム）等の第13族元素が挙げられる。

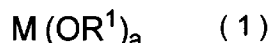
[0052] これらの特定元素のうち、ジルコニウム、ハフニウム、タングステン、アルミニウム、バナジウム、チタンが好ましく、ジルコニウムがより好ましい。

[0053] [A] 化合物のうち、加水分解性基を有する金属化合物としては、金属アルコキシド、金属カルボキシレート、金属錯体が好ましい。

[0054] （金属アルコキシド）

上記金属アルコキシドは、アルコールが有するヒドロキシ基の水素原子を金属元素の原子で置換した化合物であり、下記式（1）で表される。

[0055] [化1]



[0056] 上記式(1)中、Mは、特定元素の原子である。aは、原子Mの価数に対応する1～7の整数である。R¹は、アルコキシ基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数3～10のシクロアルキル基である。但し、R¹が複数の場合、複数のR¹は同一であっても異なってもよい。

[0057] 上記アルコールとしては、例えば下記式(2)で表される化合物が好ましい。

[0058] [化2]



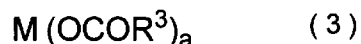
[0059] 上記式(2)中、R²は、上記式(1)におけるR¹と同義である。

[0060] 上記R²がアルキル基又はシクロアルキル基である場合の上記式(2)で表される化合物としては、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、ペンタノール、シクロヘキサノール等が挙げられる。上記R²がアルコキシ基で置換されたアルキル基又はシクロアルキル基である場合の上記式(2)で表される化合物としては、例えばメトキシメタノール、メトキシエタノール、エトキシメタノール、エトキシエタノール、メトキシプロパノール、エトキシプロパノール、プロポキシプロパノール等が挙げられる。

[0061] [金属カルボキシレート]

上記金属カルボキシレートは、カルボン酸が有するカルボキシ基の水素原子を特定元素で置換した化合物であり、下記式(3)で表される。

[0062] [化3]

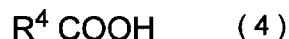


[0063] 上記式(3)中、M及びaは、上記式(1)と同義である。R³は、有機基である。但し、R³が複数の場合、複数のR³は同一であっても異なってもよい。

もよい。

[0064] 上記カルボン酸としては、例えば下記式（４）で表される化合物が好ましい。

[0065] [化4]



[0066] 上記式（４）中、 R^4 は、上記式（３）における R^3 と同義である。

[0067] 上記式（４）で表される化合物としては、例えば酢酸、トリフルオロ酢酸、２－メチルプロパン酸、ペンタン酸、２，２－ジメチルプロパン酸、ブタン酸、ヘキサン酸、２－エチルヘキサン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、アクリル酸、メタクリル酸、サリチル酸等が挙げられる。

[0068] [金属錯体]

上記金属錯体は、特定元素の原子へ加水分解性基が結合した化合物であり、例えば下記式（５）で表されるものが挙げられる。

[0069] [化5]



[0070] 上記式（５）中、 M 及び R^1 は、上記式（１）と同義である。 R^3 は、上記式（３）と同義である。 b 及び c は、それぞれ独立して０～７の整数である。但し、 $b + c$ は原子 M の価数に対応する。 d は、０～７の整数である。 R^5 は、有機化合物である。但し、 R^5 が複数の場合、複数の R^5 は同一であっても異なってもよい。

[0071] 上記 R^5 で表される有機化合物としては、例えば下記式（６）で表されるエーテル類が挙げられる。

[0072] [化6]



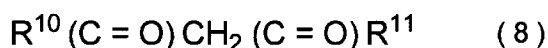
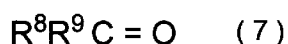
[0073] 上記式（６）中、 R^6 及び R^7 は、骨格鎖中に酸素原子を有していてもよい炭素数１～１０の飽和又は不飽和の炭化水素基である。但し、 R^6 及び R^7 は

、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

[0074] 上記式（６）で表されるエーテル類としては、例えばメチラル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジアミルエーテル、ジエチルアセタール、ジヘキシルエーテル、トリオキサン、ジオキサン等が挙げられる。

[0075] 上記 R^5 で表される有機化合物としては、例えば下記式（７）又は式（８）で表されるケトン類等が挙げられる。

[0076] [化7]



[0077] 上記式（７）及び（８）中、 R^8 及び R^{10} は、それぞれ独立して骨格鎖中にケト基を有していてもよい炭素数１～１０の飽和又は不飽和の炭化水素基である。 R^9 及び R^{11} は、それぞれ独立して炭素数１～１０の飽和又は不飽和の炭化水素基である。

[0078] 上記式（７）又は（８）で表されるケトン類としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルシクロヘキシルケトン、ジエチルケトン、エチルブチルケトン、トリメチルノナノン、アセトニルアセトン、メシチルオキシド、シクロヘキサノン、ダイアセトンアルコール（４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン）、アセチルアセトン（２，４－ペンタンジオン）、２，４－トリフルオロペンタンジオン、２，４－ヘキサフルオロペンタンジオン、エチルアセトアセテート、２，２，６，６－テトラメチル－３，５－ヘプタンジオン、１，３－ジフェニル－１，３－プロパンジオン、１－フェニル－１，３－ブタンジオン等が挙げられる。

[0079] 上記 R^5 で表される有機化合物としては、例えば下記式（９）で表されるエステル類が挙げられる。

[0080]

[化8]



[0081] 上記式(9)中、 R^{14} は、ケト基、ヒドロキシ基又はアルコキシ基を有していてもよい炭素数1～10の飽和又は不飽和の炭化水素基である。 R^{15} は、アルコキシ基を有していてもよい炭素数1～10の飽和又は不飽和の炭化水素基である。

[0082] 上記式(9)で表されるエステル類としては、例えばギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸メチル、酪酸エチル、オキシイソ酪酸エチル、アセト酢酸エチル、乳酸エチル、メトキシブチルアセテート、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル等が挙げられる。

[0083] 上記加水分解物は、上記加水分解性基を有する金属化合物を加水分解して得られ、上記加水分解縮合物は、これをさらに縮合させて得られる。この加水分解は、上記加水分解性基を有する金属化合物に水又は水及び触媒を添加し、20℃～100℃で数時間～数日間攪拌することで行なわれる。水の使用量としては、上記加水分解性基を有する金属化合物100モルに対して、通常100モル以下、好ましくは5モル～50モルである。触媒としては、例えば塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸；酢酸、プロピオン酸、酪酸、マレイン酸等の有機酸等の酸触媒や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の無機又は有機アルカリ触媒等が挙げられる。

[0084] [[B] 有機溶媒]

[B] 有機溶媒としては、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、エステル系溶媒及びその混合溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は、単独又は2種以上を併用できる。

[0085] 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*s*o*-プロパノール、*n*

ーブタノール、i s oーブタノール、s e cーブタノール、t e r tーブタノール、nーペンタノール、i s oーペンタノール、2ーメチルブタノール、s e cーペンタノール、t e r tーペンタノール、3ーメトキシブタノール、nーヘキサノール、2ーメチルペンタノール、s e cーヘキサノール、2ーエチルブタノール、s e cーへプタノール、3ーへプタノール、nーオクタノール、2ーエチルヘキサノール、s e cーオクタノール、nーノニルアルコール、2, 6ージメチルー4ーへプタノール、nーデカノール、s e cーウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、s e cーテトラデシルアルコール、s e cーへプタデシルアルコール、フルフリルアルコール、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ートリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール等のモノアルコール系溶媒；

エチレングリコール、1, 2ープロピレングリコール、1, 3ーブチレングリコール、2, 4ーペンタンジオール、2ーメチルー2, 4ーペンタンジオール、2, 5ーヘキサジオール、2, 4ーへプタンジオール、2ーエチルー1, 3ーヘキサジオール、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系溶媒；

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ー2ーエチルブチルエーテル、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、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等の多価アルコールエーテル系溶媒等が挙げられる。

[0086] 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*so-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*so-ブチルケトン、トリメチルノナノン、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、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、アセトフェノン等のケトン系溶媒が挙げられる。

[0087] アミド系溶媒としては、例えば *N*, *N*'-ジメチルイミダゾリジノン、*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が挙げられる。

[0088] エステル系溶媒としては、例えばジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ -バレロラクトン、酢酸 *n*-プロピル、酢酸 *i*so-プロピル、酢酸 *n*-ブチル、酢酸 *i*so-ブチル、酢酸 *sec*-ブチル、酢酸 *n*-ペンチル、酢酸 *sec*-ペンチル、酢酸 3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸 2-エチルブチル、酢酸 2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸 *n*-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、

酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 *n*-ブチル、プロピオン酸 *i*s*o*-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が挙げられる。

[0089] これらの [B] 有機溶媒のうち、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が好ましい。

[0090] [B] 有機溶媒の含有量としては、無機膜形成用組成物中における [A] 化合物の含有量が、金属酸化物換算で 0.5 質量%~20 質量%、好ましくは 0.5 質量%~15 質量%となる含有量が好ましい。

[0091] [[C] 水]

上記無機膜形成用組成物は、[C] 水をさらに含有することが好ましい。無機膜形成用組成物が、[C] 水をさらに含有することで無機膜の形成反応を促進することができる。[C] 水としては、特に限定されず、例えば蒸留水、イオン交換水等が挙げられる。[C] 水の含有量としては、上記無機膜形成用組成物 100 質量部に対して、0.1 質量部~10 質量部が好ましく、1 質量部~8 質量部がより好ましい。

[0092] [[D] 架橋促進剤]

上記無機膜形成用組成物は [D] 架橋促進剤をさらに含有することが好ましい。[D] 架橋促進剤は、光又は熱によって酸又は塩基を発生する化合物であり、上記無機膜形成用組成物が [D] 架橋促進剤をさらに含有することで、形成される無機膜のエッチング選択比を向上させることができる。[D] 架橋促進剤としては、例えばオニウム塩化合物、スルホンイミド化合物等が挙げられる。[D] 架橋促進剤としては、熱によって酸又は塩基を発生する熱架橋促進剤が好ましく、これらの中でもオニウム塩化合物がより好ましい。

- [0093] 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を含む）、ヨードニウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。
- [0094] 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ー 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ー 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-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、トリフェニルホスホニウム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。
- [0095] 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ー 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

ルー 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-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-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等が挙げられる。

[0096] 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、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等が挙げられる。

[0097] 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、上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等が挙げられる。さらに、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー7-エン塩、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン塩等が挙げられる。1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー7-エン塩としては1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー

7-エン蟻酸塩、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカー 7-エン p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。

[0098] 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。

[0099] これらの [D] 架橋促進剤のうち、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、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-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、テトラアルキルアンモニウム塩、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカー 7-エン塩が好ましい。

[0100] これらの [D] 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。[D] 架橋促進剤の含有量としては、[A] 化合物100質量部に対して、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。[D] 架橋促進剤の含有量を上記特定範囲とすることで、形成される無機膜のエッチング選択比を向上させることができる。

[0101] [界面活性剤]

界面活性剤は、上記無機膜形成用組成物の塗布性、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等が挙げられる。界面活性剤の市販品としては、K P 3 4 1（信越化学工業製）、ポリフロー N o. 7 5、同 N o. 9 5（以上、共栄社化学製）、エフトップ E F 3 0 1、同 E F 3 0 3、同 E F 3 5 2（以上、トーケムプロダクツ製）、メガファック F 1 7 1、同 F 1 7 3（以上、大日本インキ化学工業製）、フロラード F C 4 3 0、同 F C 4 3 1（以上、住友スリーエム製）、アサヒガード A G 7 1 0、サーフロン S-3 8 2、同 S C-1 0 1、同 S C-1 0 2、同 S C-1 0 3、同 S C-1 0 4、同 S C-1 0 5、同 S C-1 0 6（以上、旭硝子製）等が挙げられる。

[0102] 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。

[0103] 上記無機膜形成用組成物は、[A]化合物、及び必要に応じて[C]水、[D]架橋促進剤及びその他の成分を所定の割合で[B]有機溶媒に溶解又は分散させた後、通常例えば孔径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。

[0104] 上記無機膜形成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。さらに、上記無機膜形成用組成物の塗布後に紫外光照射を行っても良い。形成される無機膜の膜厚としては、通常5nm～50nm程度である。

[0105] [工程(2)]

工程（２）では、無機膜上に、保護膜を形成する。保護膜は、通常、非金属膜である。非金属膜とは、実質的に非金属元素のみからなる膜をいい、非金属元素の含有率が好ましくは９５質量％以上、さらに好ましくは９９質量％以上の膜をいう。保護膜としては特に限定されないが、有機膜、シリコン含有膜が好ましい。

[0106] （有機膜）

有機膜としては、例えば、アクリル樹脂、環状オレフィン系樹脂及びこれらの共重合樹脂やポリマーブレンド等から形成される膜等が挙げられる。

[0107] 上記有機膜のエッチング速度は、レジスト膜によるエッチングの観点から、レジスト膜よりも大きい必要がある。また、加工時間が早すぎる場合、エッチングのプロセス制御性の観点から好ましくない。エッチング速度を決める炭素含有率に着目した場合、上記有機膜の炭素含有率は、４５質量％以上７０質量％未満が好ましく、５０質量％以上６５質量％未満がより好ましい。

[0108] 上記有機膜の形成方法としては、特に限定されず、樹脂及び有機溶媒等を含有する有機膜形成用組成物の塗布による方法、樹脂を溶融させて塗布する方法等が挙げられるが、簡便に有機膜を形成することができ、多層レジストプロセスの生産性を向上できる観点から有機膜形成用組成物の塗布による方法が好ましい。

[0109] （シリコン含有膜）

シリコン含有膜とは、ケイ素原子を主な構成原子とする膜をいい、このケイ素原子の含有率が好ましくは２０質量％以上であり、さらに好ましくは３０質量％以上の膜をいう。

[0110] シリコン含有膜としては、例えば、酸化シリコン膜、窒化シリコン膜、酸窒化シリコン膜、炭化シリコン膜、多結晶シリコン膜等が挙げられる。

[0111] 上記シリコン含有膜のケイ素含有率としては、２０質量％以上が好ましく、３０質量％以上がより好ましく、４０質量％以上がさらに好ましい。上記シリコン含有膜のケイ素含有率を上記範囲とすることで、レジスト膜とのエ

ッチング選択性が確保でき、所望のレジストパターンをより効果的に被加工基板へ転写することができる。

[0112] シリコン含有膜の形成方法としては、例えば、シリコン含有膜形成用組成物の塗布による方法、真空蒸着法等の物理蒸着による方法、プラズマCVD、熱CVD、大気圧CVD等のCVDによる方法、スパッタリングによる方法、イオンプレーディング法等のPVDによる方法等が挙げられる。これらの中でも、簡便にシリコン含有膜を形成できることから、シリコン含有膜形成用組成物の塗布による方法が好ましい。

[0113] 上記シリコン含有膜形成用組成物の塗布による方法によれば、具体的には、シリコン含有膜形成用組成物を上記無機膜の表面に塗布することによりこの組成物の塗膜を形成し、この塗膜を加熱処理、又は紫外光の照射及び加熱処理を行うことにより硬化させることでシリコン含有膜を形成することができる。

[0114] 上記シリコン含有膜形成用組成物としては、例えば、

[a] ポリシロキサン

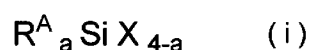
[b] 有機溶媒

を含有する組成物等が挙げられる。

[0115] [[a] ポリシロキサン]

[a] ポリシロキサンは、シロキサン結合を有するポリマーである限り特に限定されないが、下記式(i)で表されるシラン化合物の加水分解縮合物が好ましい。[a] ポリシロキサンの合成に用いられるシラン化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0116] [化9]



[0117] 上記式(i)中、 R^A は、水素原子、フッ素原子、炭素数1～5のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はシアノ基である。上記アルキル基の水素原子の一部又は全部は、グリシジルオキシ基、オキセタニル基、酸無水物基

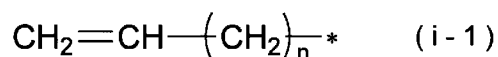
又はシアノ基で置換されていてもよい。上記アリール基の水素原子の一部又は全部は、ヒドロキシル基で置換されていてもよい。Xは、ハロゲン原子又は $-OR^B$ である。但し、 R^B は、1価の有機基である。aは、0～3の整数である。 R^A 及びXがそれぞれ複数ある場合、複数の R^A 及びXはそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0118] 上記 R^A で表される炭素数1～5のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基等の直鎖状のアルキル基；

イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソアミル基等の分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。

[0119] 上記 R^A で表されるアルケニル基としては、例えばアルケン化合物から水素原子を1つ除いた基等が挙げられ、エテニル基、1-プロペン-1-イル基、1-プロペン-2-イル基、1-プロペン-3-イル基、1-ブテン-1-イル基、1-ブテン-2-イル基、1-ブテン-3-イル基、1-ブテン-4-イル基、2-ブテン-1-イル基、2-ブテン-2-イル基、1-ペンテン-5-イル基、2-ペンテン-1-イル基、2-ペンテン-2-イル基、1-ヘキセン-6-イル基、2-ヘキセン-1-イル基、2-ヘキセン-2-イル基等が挙げられる。これらの中で、下記式(i-1)で表される基が好ましい。

[0120] [化10]



[0121] 上記式(i-1)中、*n*は0～4の整数である。＊は、結合部位を示す。

[0122] 上記*n*としては、0又は1が好ましく、0（この場合、 R^A はビニル基である）がさらに好ましい。

[0123] R^A で表されるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、フルオロフェニル基等が挙げられる。

[0124] 上記アルキル基を置換してもよい酸無水物基としては、例えば、無水コハ

ク酸基、無水マレイン酸基、無水グルタル酸基等が挙げられる。

[0125] 上記グリシジルオキシ基で置換されたアルキル基としては、例えば、2-グリシジルオキシエチル基、3-グリシジルオキシプロピル基、4-グリシジルオキシブチル基等が挙げられる。これらの中で、3-グリシジルオキシプロピル基がより好ましい。

[0126] 上記オキセタニル基で置換されたアルキル基としては、例えば、3-エチル-3-オキセタニルプロピル基、3-メチル-3-オキセタニルプロピル基、3-エチル-2-オキセタニルプロピル基、2-オキセタニルエチル基等が挙げられる。これらの中で、3-エチル-3-オキセタニルプロピル基が好ましい。

[0127] 上記酸無水物基で置換されたアルキル基としては、例えば、2-無水コハク酸基置換エチル基、3-無水コハク酸基置換プロピル基、4-無水コハク酸基置換ブチル基等が挙げられる。これらの中で、3-無水コハク酸基置換プロピル基がより好ましい。

[0128] 上記シアノ基で置換されたアルキル基としては、例えば、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等が挙げられる。

[0129] 上記ヒドロキシ基で置換されたアリール基としては、例えば、4-ヒドロキシフェニル基、4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル基、4-ヒドロキシナフチル基等が挙げられる。これらの中で、4-ヒドロキシフェニル基がより好ましい。

[0130] 上記Xで表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0131] 上記R^Bで表される1価の有機基としては、例えばアルキル基、アルキルカルボニル基等が挙げられる。上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基が好ましい。また、上記アルキルカルボニル基としては、メチルカルボニル基、エチルカルボニル基が好ましい。

[0132] 上記aとしては、0~2の整数が好ましく、1又は2がより好ましい。

[0133] 上記式 (i) で表されるシラン化合物の具体例としては、例えば、

フェニルトリメトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、フェネチルトリメトキシシラン、4-メチルフェニルトリメトキシシラン、4-エチルフェニルトリメトキシシラン、4-メトキシフェニルトリメトキシシラン、4-フェノキシフェニルトリメトキシシラン、4-ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、4-アミノフェニルトリメトキシシラン、4-ジメチルアミノフェニルトリメトキシシラン、4-アセチルアミノフェニルトリメトキシシラン、3-メチルフェニルトリメトキシシラン、3-エチルフェニルトリメトキシシラン、3-メトキシフェニルトリメトキシシラン、3-フェノキシフェニルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、3-アミノフェニルトリメトキシシラン、3-ジメチルアミノフェニルトリメトキシシラン、3-アセチルアミノフェニルトリメトキシシラン、2-メチルフェニルトリメトキシシラン、2-エチルフェニルトリメトキシシラン、2-メトキシフェニルトリメトキシシラン、2-フェノキシフェニルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、2-アミノフェニルトリメトキシシラン、2-ジメチルアミノフェニルトリメトキシシラン、2-アセチルアミノフェニルトリメトキシシラン、2, 4, 6-トリメチルフェニルトリメトキシシラン、4-メチルベンジルトリメトキシシラン、4-エチルベンジルトリメトキシシラン、4-メトキシベンジルトリメトキシシラン、4-フェノキシベンジルトリメトキシシラン、4-ヒドロキシベンジルトリメトキシシラン、4-アミノベンジルトリメトキシシラン、4-ジメチルアミノベンジルトリメトキシシラン、4-アセチルアミノベンジルトリメトキシシラン等の芳香環含有トリアルコキシシラン；

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリー n-プロポキシシラン、メチルトリー i s o-プロポキシシラン、メチルトリー n-ブトキシシラン、メチルトリー s e c-ブトキシシラン、メチルトリー t-ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、

メチルトリス（ジメチルシロキシ）シラン、メチルトリス（メトキシエトキシ）シラン、メチルトリス（メチルエチルケトキシム）シラン、メチルトリス（トリメチルシロキシ）シラン、メチルシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリーn-プロポキシシラン、エチルトリーiso-プロポキシシラン、エチルトリーn-ブトキシシラン、エチルトリーsec-ブトキシシラン、エチルトリーt-ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、エチルビストリス（トリメチルシロキシ）シラン、エチルジクロロシラン、エチルトリアセトキシシラン、エチルトリクロロシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリーn-プロポキシシラン、n-プロピルトリーiso-プロポキシシラン、n-プロピルトリーn-ブトキシシラン、n-プロピルトリーsec-ブトキシシラン、n-プロピルトリーt-ブトキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリアセトキシシラン、n-プロピルトリクロロシラン、iso-プロピルトリメトキシシラン、iso-プロピルトリエトキシシラン、iso-プロピルトリーn-プロポキシシラン、iso-プロピルトリーiso-プロポキシシラン、iso-プロピルトリーn-ブトキシシラン、iso-プロピルトリーsec-ブトキシシラン、iso-プロピルトリーt-ブトキシシラン、iso-プロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリーn-プロポキシシラン、n-ブチルトリーiso-プロポキシシラン、n-ブチルトリーn-ブトキシシラン、n-ブチルトリーsec-ブトキシシラン、n-ブチルトリーt-ブトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリクロロシラン、2-メチルプロピルトリメトキシシラン、2-メチルプロピルトリエトキシシラン、2-メチルプロピルトリーn-プロポキシシラン、2-メチルプロピルトリーiso-プロポキシシラン、2-メチルプロピルトリーn-ブトキシシラン、2-メチルプロピルトリーsec-ブトキシシラン、2-メチルプロピルトリーt-ブトキシシラン、2-メチルプロピルトリフェノキシシ

ラン、1-メチルプロピルトリメトキシシラン、1-メチルプロピルトリエトキシシラン、1-メチルプロピルトリー-n-プロポキシシラン、1-メチルプロピルトリー-i s o-プロポキシシラン、1-メチルプロピルトリー-n-ブトキシシラン、1-メチルプロピルトリー-s e c-ブトキシシラン、1-メチルプロピルトリー-t-ブトキシシラン、1-メチルプロピルトリフェノキシシラン、t-ブチルトリメトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、t-ブチルトリー-n-プロポキシシラン、t-ブチルトリー-i s o-プロポキシシラン、t-ブチルトリー-n-ブトキシシラン、t-ブチルトリー-s e c-ブトキシシラン、t-ブチルトリー-t-ブトキシシラン、t-ブチルトリフェノキシシラン、t-ブチルトリクロロシラン、t-ブチルジクロロシラン等のアルキルトリアルコキシシラン類；

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリー-n-プロポキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリー-n-ブトキシシラン、ビニルトリー-s e c-ブトキシシラン、ビニルトリー-t-ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリー-n-プロポキシシラン、アリルトリイソプロポキシシラン、アリルトリー-n-ブトキシシラン、アリルトリー-s e c-ブトキシシラン、アリルトリー-t-ブトキシシラン、アリルトリフェノキシシラン等のアルケニルトリアルコキシシラン類；

テトラメトキシシラン、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-i s o-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-s e c-ブトキシシラン、テトラ-t-ブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類；

テトラフェノキシシラン等のテトラアリールシラン類；

オキシタニルトリメトキシシラン、オキシラニルトリメトキシシラン、オキシラニルメチルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類；

3-(トリメトキシシリル)プロピル無水コハク酸、2-(トリメトキシ

シリル) エチル無水コハク酸、3-(トリメトキシシリル) プロピル無水マレイン酸、2-(トリメトキシシリル) エチル無水グルタル酸等の酸無水物基含有シラン類；

テトラクロロシラン等のテトラハロシラン類等が挙げられる。

[0134] これらの中でも、得られるシリコン含有膜のドライエッチング耐性に優れる観点からは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシランが好ましい。

[0135] 上記 [a] ポリシロキサンの合成には、上記式 (i) で表されるシラン化合物以外にも、例えば

ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェノキシジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシ-2-フェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラフェノキシ-1, 2-ジフェニルジシラン、

1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリフ

エノキシ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリフェノキシ-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 1, 2-トリフェノキシ-1, 2, 2-トリフェニルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラエチルジシラン、1, 2-ジメトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジエトキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン、1, 2-ジフェノキシ-1, 1, 2, 2-テトラフェニルジシラン；

ビス（トリメトキシシリル）メタン、ビス（トリエトキシシリル）メタン、ビス（トリ-*n*-プロポキシシリル）メタン、ビス（トリ-イソプロポキシシリル）メタン、ビス（トリ-*n*-ブトキシシリル）メタン、ビス（トリ-*sec*-ブトキシシリル）メタン、ビス（トリ-*t*-ブトキシシリル）メタン、1, 2-ビス（トリメトキシシリル）エタン、1, 2-ビス（トリエトキシシリル）エタン、1, 2-ビス（トリ-*n*-プロポキシシリル）エタン、1, 2-ビス（トリ-イソプロポキシシリル）エタン、1, 2-ビス（トリ-*n*-ブトキシシリル）エタン、1, 2-ビス（トリ-*sec*-ブトキシシリル）エタン、1, 2-ビス（トリ-*t*-ブトキシシリル）エタン、1-（ジメトキシメチルシリル）-1-（トリメトキシシリル）メタン、1-（ジエトキシメチルシリル）-1-（トリエトキシシリル）メタン、1-（ジ-*n*-プロポキシメチルシリル）-1-（トリ-*n*-プロポキシシリル）メタン、1-（ジ-イソプロポキシメチルシリル）-1-（トリ-イソプロポキシシリル）メタン、1-（ジ-*n*-ブトキシメチルシリル）-1-（ト

リーn-ブトキシシリル)メタン、1-(ジーsec-ブトキシメチルシリル)-1-(トリーsec-ブトキシシリル)メタン、1-(ジーt-ブトキシメチルシリル)-1-(トリーt-ブトキシシリル)メタン、1-(ジメトキシメチルシリル)-2-(トリメトキシシリル)エタン、1-(ジエトキシメチルシリル)-2-(トリエトキシシリル)エタン、1-(ジーn-プロポキシメチルシリル)-2-(トリーn-プロポキシシリル)エタン、1-(ジーイソプロポキシメチルシリル)-2-(トリーイソプロポキシシリル)エタン、1-(ジーn-ブトキシメチルシリル)-2-(トリーn-ブトキシシリル)エタン、1-(ジーsec-ブトキシメチルシリル)-2-(トリーsec-ブトキシシリル)エタン、1-(ジーt-ブトキシメチルシリル)-2-(トリーt-ブトキシシリル)エタン、

ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジーn-プロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジーイソプロポキシメチルシリル)メタン、ビス(ジーn-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジーsec-ブトキシメチルシリル)メタン、ビス(ジーt-ブトキシメチルシリル)メタン、1,2-ビス(ジメトキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(ジエトキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(ジーn-プロポキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(ジーイソプロポキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(ジーn-ブトキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(ジーsec-ブトキシメチルシリル)エタン、1,2-ビス(ジーt-ブトキシメチルシリル)エタン、ビス(ジメチルメトキシシリル)メタン、ビス(ジメチルエトキシシリル)メタン、ビス(ジメチル-n-プロポキシシリル)メタン、ビス(ジメチル-イソプロポキシシリル)メタン、ビス(ジメチル-n-ブトキシシリル)メタン、ビス(ジメチル-sec-ブトキシシリル)メタン、ビス(ジメチル-t-ブトキシシリル)メタン、1,2-ビス(ジメチルメトキシシリル)エタン、1,2-ビス(ジメチルエトキシシリル)エタン、1,2-ビス(ジメチル-n-プロポキシシリル)エタン、1,2-ビス(ジメチル-イソプロポキシシリル)エタン、1,2-ビス(ジメチル-sec-ブトキシシリル)エタン、1,2-ビス(ジメチル-t-ブトキシシリル)エタン、

リル) エタン、 1, 2-ビス (ジメチル-*n*-ブトキシシリル) エタン、 1, 2-ビス (ジメチル-*sec*-ブトキシシリル) エタン、 1, 2-ビス (ジメチル-*t*-ブトキシシリル) エタン、

1- (ジメトキシメチルシリル) - 1- (トリメチルシリル) メタン、 1- (ジエトキシメチルシリル) - 1- (トリメチルシリル) メタン、 1- (ジ-*n*-プロポキシメチルシリル) - 1- (トリメチルシリル) メタン、 1- (ジ-イソプロポキシメチルシリル) - 1- (トリメチルシリル) メタン、 1- (ジ-*n*-ブトキシメチルシリル) - 1- (トリメチルシリル) メタン、 1- (ジ-*sec*-ブトキシメチルシリル) - 1- (トリメチルシリル) メタン、 1- (ジ-*t*-ブトキシメチルシリル) - 1- (トリメチルシリル) メタン、 1- (ジメトキシメチルシリル) - 2- (トリメチルシリル) エタン、 1- (ジエトキシメチルシリル) - 2- (トリメチルシリル) エタン、 1- (ジ-*n*-プロポキシメチルシリル) - 2- (トリメチルシリル) エタン、 1- (ジ-イソプロポキシメチルシリル) - 2- (トリメチルシリル) エタン、 1- (ジ-*n*-ブトキシメチルシリル) - 2- (トリメチルシリル) エタン、 1- (ジ-*sec*-ブトキシメチルシリル) - 2- (トリメチルシリル) エタン、 1- (ジ-*t*-ブトキシメチルシリル) - 2- (トリメチルシリル) エタン、

1, 2-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、 1, 2-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、 1, 2-ビス (トリー-*n*-プロポキシシリル) ベンゼン、 1, 2-ビス (トリー-イソプロポキシシリル) ベンゼン、 1, 2-ビス (トリー-*n*-ブトキシシリル) ベンゼン、 1, 2-ビス (トリー-*sec*-ブトキシシリル) ベンゼン、 1, 2-ビス (トリー-*t*-ブトキシシリル) ベンゼン、 1, 3-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、 1, 3-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、 1, 3-ビス (トリー-*n*-プロポキシシリル) ベンゼン、 1, 3-ビス (トリー-イソプロポキシシリル) ベンゼン、 1, 3-ビス (トリー-*n*-ブトキシシリル) ベンゼン、 1, 3-ビス (トリー-*sec*-ブトキシシリル) ベンゼン、 1, 3-ビス (トリー-*t*-ブトキシシリル) ベンゼン、

ル)ベンゼン、1,4-ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリーn-プロポキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリーイソプロポキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリーn-ブトキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリーsec-ブトキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(トリーt-ブトキシシリル)ベンゼン等のジシラン類;

ポリジメトキシメチルカルボシラン、ポリジエトキシメチルカルボシラン等のポリカルボシラン等の他のシラン化合物を用いてもよい。

[0136] 上記シリコン含有膜形成用組成物における[a]ポリシロキサンの含有量としては、シリコン含有膜形成用組成物における全固形分に対して、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上がさらに好ましい。なお、上記シリコン含有膜形成用組成物は、[a]ポリシロキサンを1種のみ含有していてもよく、2種以上含有していてもよい。

[0137] [a]ポリシロキサンの分子量としては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が、通常500~50,000、好ましくは1,000~30,000、より好ましくは1,000~15,000である。

[0138] 保護膜の膜厚としては、100nm以下が好ましく、10nm~80nmがより好ましく、20nm~60nmがさらに好ましい。保護膜の膜厚を上記範囲とすることで、より効果的に無機膜からの金属溶出を抑制させつつ、所望のレジストパターンを被加工基板へ転写することができる。

[0139] [工程(3)]

工程(3)では、保護膜上にレジストパターンを形成する。本工程は、

(3a) 上記保護膜上に、レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、

(3b) フォトマスクを介した放射線の照射により、上記レジスト膜を露光する工程、及び

(3c) 上記露光されたレジスト膜の現像により、レジストパターンを形

成する工程

を有することが好ましい。以下、各工程について詳述する。

[0140] [工程 (3 a) ~ (3 c)]

工程 (3 a) ~ (3 c) では、保護膜上にレジスト組成物を塗布し、露光及び現像し、レジストパターンを形成する。上記レジスト組成物としては、例えば光酸発生剤を含有するポジ型又はネガ型の化学増幅型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド系感光剤とからなるポジ型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂と架橋剤とからなるネガ型レジスト組成物等が挙げられる。なお、当該パターン形成方法においては、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量を調整する。

[0141] 上記レジスト膜は、上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することにより、塗膜中の溶媒（すなわち、レジスト組成物に含有される溶媒）を揮発させて形成することができる。プレバークの温度としては、使用するレジスト組成物の種類等に応じて適宜調整されるが、30℃～200℃が好ましく、50℃～150℃がより好ましい。加熱時間としては、通常30秒～200秒であり、好ましくは45秒～120秒である。なお、このレジスト膜の表面にさらに他の塗膜を設けてもよい。レジスト膜の膜厚としては、通常1nm～500nmであり、10nm～300nmが好ましい。

[0142] 次いで、得られたレジスト膜に、フォトマスクを介して選択的に放射線を照射してレジスト膜を露光する。露光光としては、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、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、 γ 線等の電磁波；電子線、分子線、イオンビーム等の粒子線から適切に選択されるが、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（193 nm）、F₂エキシマレーザー光（波長157 nm）、Kr₂エキシマレーザー光（波長147 nm）、ArKrエキシマレーザー光（波長134 nm）、極紫外線（波長13 nm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。なお、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。

[0143] 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、ポストエクスポージャーバーク（PEB）を行うことが好ましい。このPEB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されるが、180℃以下が好ましく、150℃以下がより好ましい。加熱時間としては、通常30秒～200秒であり、好ましくは45秒～120秒である。

[0144] PEB後、レジスト膜を現像して、レジストパターンを形成する。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。ポジ型化学増幅型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ハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性水溶液が挙げられる。また、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。

[0145] 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。

[0146] また、工程（３）は、レジストパターンをナノインプリントリソグラフィー法により形成することも好ましい。以下、ナノインプリントリソグラフィー法によりレジストパターンを形成する工程について詳述する。

[0147] 本工程では、ナノインプリントリソグラフィー法により上記保護膜上にレジストパターンを形成する。このレジストパターンは、例えば感放射線性の硬化性組成物を用いて形成することができる。具体的には工程（２）で保護膜が形成された基材上に感放射線性の硬化性組成物の塗布によりパターン形成層を形成する工程と、表面に反転パターンを有するモールドの表面を疎水化処理する工程と、疎水化処理した上記モールドの表面をパターン形成層に圧接する工程と、上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と、上記モールドを、露光されたパターン形成層から剥離する工程とを含む方法である。

[0148] この場合、上記硬化性組成物は、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、光塩基発生剤及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、２種以上を併用してもよい。

[0149] 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。

[0150] モールドの疎水化処理工程は、表面に反転パターンを有するモールドの表面を離型剤等により疎水化処理する。上記モールドは、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。

[0151] 上記離型剤としては、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。

[0152] 圧接工程は、パターン形成層に上記疎水化処理したモールドを圧接する工程である。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。

[0153] 露光工程は、モールドを圧接したまま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。

[0154] なお、硬化性組成物が熱硬化性である場合には、上記露光工程の代わりに、加熱硬化工程により硬化させる。熱硬化を行う場合、加熱雰囲気及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又は減圧下で、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、ファーンズ等を用いて行うことができる。

[0155] 最後に、モールドを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。

[0156] [工程(4)]

本工程では、上記レジストパターンをマスクとしたエッチングにより、被加工基板にパターンを形成する。上記エッチングとしては、1又は複数回のドライエッチングが好適に用いられる。なお、保護膜とレジスト膜とのエッチング選択性が大きい場合には、上記レジストパターンをマスクとして、この保護膜、無機膜及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。

[0157] [工程(0)]

当該パターン形成方法においては、上記工程(1)の前に、レジスト下層膜形成用組成物を用い、被加工基板上に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製)等が挙げられ。レジスト下層膜の形成方法としては、例えば、被加工基板上に塗布することによ

り、レジスト下層膜形成組成物の塗膜を形成し、この塗膜を加熱処理、又は紫外光の照射及び加熱処理を行うことにより硬化させること等が挙げられる。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。レジスト下層膜の膜厚としては、通常50nm～500nm程度である。

[0158] また、上記被加工基板表面には、レジスト下層膜形成組成物を用いて得られる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。このような他の下層膜としては、従来公知のCVD (Chemical Vapor Deposition) 法により形成される炭素膜等であってもよい。この他の下層膜は、反射防止機能、塗布膜平坦性、CF₄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製) 等の市販品を使用することができる。

[0159] <多層レジストプロセス用無機膜形成組成物 (A)>

本発明の多層レジストプロセス用無機膜形成組成物 (A) は、[A1] 化合物、[B] 有機溶媒及び[D] 架橋促進剤を含有する。また、好適成分として[C] 水を含有することができる。さらに、当該組成物は本発明の効果を損なわない限り、その他の任意成分を含有してもよい。当該組成物は、無機膜上に形成するレジストパターンの形成性及びドライエッチング耐性に優れた無機膜を形成することができ、多層レジストプロセスに好適に用いることができる。以下、各成分について詳述する。

[0160] <[A1] 化合物>

[A1] 化合物は、加水分解性基を有する金属化合物、加水分解性基を有する金属化合物の加水分解物及び加水分解性基を有する金属化合物の加水分解縮合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物である。[A1]

〕化合物は、第6族元素、第12族元素及び第13族元素からなる群より選択される少なくとも1種の金属元素を含有する。上記第6族元素、第12族元素及び第13族元素からなる群より選択される少なくとも1種の金属元素の含有割合は、〔A1〕化合物に含まれる金属元素及び半金属元素の合計量に対し50モル%以上であり、70モル%以上が好ましく、90モル%以上がより好ましい。

[0161] 特定元素(1)としては、例えば

Cr(クロム)、Mo(モリブデン)、W(タングステン)等の第6族元素；

Zn等の第12族元素；

Al(アルミニウム)、Ga(ガリウム)、In(インジウム)、Tl(タリウム)等の第13族元素が挙げられる。

[0162] これらの特定元素(1)のうち、タングステン、アルミニウムが好ましい。〔A1〕化合物としては、上記特定元素(1)の金属アルコキシド、金属カルボキシレート、金属錯体であることが好ましい。金属アルコキシド、金属カルボキシレート及び金属錯体は、上述の無機膜形成組成物の〔A〕化合物の項における説明を適用できる。

[0163] 加水分解物は、〔A1〕化合物を加水分解して得られる。加水分解縮合物は、〔A1〕化合物のみを縮合させてもよいし、〔A1〕化合物と他の化合物とを縮合させてもよい。上記加水分解縮合物における、特定元素(1)の含有割合は、加水分解縮合物に含まれる金属元素及び半金属元素の合計量に対し、50モル%以上であり、70モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましい。加水分解は、〔A1〕化合物に水、又は水及び触媒を添加し、20℃～100℃で数時間～数日間攪拌することで行なわれる。水の使用量としては、〔A1〕化合物100モルに対して、通常100モル以下、好ましくは5モル～50モルである。触媒としては、例えば塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸；酢酸、プロピオン酸、酪酸、マレイン酸等の有機酸等の酸触媒や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニ

ア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の無機又は有機アルカリ触媒等が挙げられる。

[0164] < [B] 有機溶媒 >

[B] 有機溶媒の含有量としては、当該組成物中における [A 1] 化合物の含有量が、金属酸化物換算で 0.5 質量%～20 質量%、好ましくは 0.5 質量%～15 質量%となる含有量が好ましい。[B] 有機溶媒は、上述の無機膜形成組成物の [B] 有機溶媒の項における説明を適用できる。

[0165] < [D] 架橋促進剤 >

[D] 架橋促進剤の使用量としては、[A 1] 化合物 100 質量部に対して、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。[D] 架橋促進剤の使用量を上記特定範囲とすることで、エッチング選択比を向上させることができる。[D] 架橋促進剤は、上述の無機膜形成組成物の [D] 架橋促進剤の項における説明を適用できる。

[0166] < [C] 水 >

当該組成物は好適成分として [C] 水をさらに含有することが好ましい。当該組成物が、[C] 水をさらに含有することで無機膜形成反応を促進することができる。[C] 水としては、特に限定されず、例えば蒸留水、イオン交換水等が挙げられる。[C] 水の含有量としては、当該組成物 100 質量部に対して、0.1 質量部～10 質量部が好ましく、1 質量部～8 質量部がより好ましい。

[0167] < その他の任意成分 >

当該無機膜形成組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、界面活性剤等のその他の任意成分を含有できる。界面活性剤は、上述の無機膜形成組成物の界面活性剤の項における説明を適用できる。

[0168] < 多層レジストプロセス用無機膜形成組成物 (A) の調製方法 >

当該無機膜形成組成物 (A) は、例えば [B] 有機溶媒中で [A 1] 化合物、[C] 水、[D] 架橋促進剤、及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。当該組成物は通常、その使用に際して溶媒

に溶解した後、例えば孔径 0.2 μm 程度のフィルターでろ過することによって、調製される。

[0169] <多層レジストプロセス用無機膜形成組成物 (B)>

本発明の別の多層レジストプロセス用無機膜形成組成物 (B) は、[A 2] 化合物及び [B] 有機溶媒を含有する。また、好適成分として [C] 水及び [D] 架橋促進剤を含有することができる。さらに、当該組成物は本発明の効果を損なわない限り、その他の任意成分を含有してもよい。当該組成物は、無機膜上に形成するレジストパターンの形成性及びドライエッチング耐性に優れる無機膜を形成することができ、多層レジストプロセスに好適に用いることができる。以下、各成分について詳述する。

[0170] <[A 2] 化合物>

[A 2] 化合物は、加水分解性基を有する金属錯体 (I)、加水分解性基を有する金属錯体 (I) の加水分解物及び加水分解性基を有する金属錯体 (I) の加水分解縮合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物である。[A 2] 化合物は、第 3 族元素、第 4 族元素及び第 5 族元素からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属元素を含有する。上記第 3 族元素、第 4 族元素及び第 5 族元素からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属元素の含有割合は、[A 2] 化合物に含まれる金属元素及び半金属元素の合計量に対し 50 モル%以上であり、70 モル%以上が好ましく、90 モル%以上がより好ましい。

[0171] 特定元素 (2) としては、例えば

Sc (スカンジウム)、Y (イットリウム) 等の第 3 族元素；

Ti (チタン)、Zr (ジルコニウム)、Hf (ハフニウム) 等の第 4 族元素；

V (バナジウム)、Nb (ニオブ)、Ta (タンタル) 等の第 5 族元素が挙げられる。

[0172] これらの特定元素 (2) のうちジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、チタンが好ましい。

[0173] [金属錯体 (1)]

上記金属錯体 (1) は、特定元素 (2) の原子へ加水分解性基が結合した化合物であり、上記式 (5) で表される。

[0174] 上記式 (5) 中、Mは、特定元素 (2) の原子である。R¹は、アルコキシ基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、又は炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基である。R³は、有機基である。b 及び c は、それぞれ独立して 0 ~ 7 の整数である。但し、b + c は原子 M の価数に対応する。b が 2 以上の場合、複数の R¹ は同一であっても異なってもよい。c が 2 以上の場合、複数の R³ は、同一であっても異なってもよい。d は、0 ~ 7 の整数である。R⁵ は、有機化合物である。但し、d が 2 以上の場合、複数の R⁵ は、同一であっても異なってもよい。

[0175] 上記 O R¹ で表されるアルコキシ基は、アルコールが有するヒドロキシ基の水素原子を除いた基である。

[0176] 上記アルコールとしては、例えば上記式 (2) で表される化合物が好ましい。

[0177] 上記式 (2) 中、R² は、上記式 (1) における R¹ と同義である。

[0178] 上記 R² がアルキル基又はシクロアルキル基である場合の上記式 (2) で表される化合物としては、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、ペンタノール、シクロヘキサノール等が挙げられる。上記 R² がアルコキシ基で置換されたアルキル基又はシクロアルキル基である場合の上記式 (2) で表される化合物としては、例えばメトキシメタノール、メトキシエタノール、エトキシメタノール、エトキシエタノール、メトキシプロパノール、エトキシプロパノール、プロポキシプロパノール等が挙げられる。

[0179] 上記 O C O R³ で表される基は、カルボン酸が有するカルボキシ基の水素原子を除いた基である。

[0180] 上記カルボン酸としては、例えば上記式 (4) で表される化合物が好ましい。

- [0181] 上記式(4)中、 R^4 は、上記式(5)における R^3 と同義である。
- [0182] 上記式(4)で表される化合物としては、例えば酢酸、トリフルオロ酢酸、2-メチルプロパン酸、ペンタン酸、2,2-ジメチルプロパン酸、ブタン酸、ヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、アクリル酸、メタクリル酸、サリチル酸等が挙げられる。
- [0183] 上記 R^5 で表される有機化合物としては、例えば上記式(6)で表されるエーテル類が挙げられる。
- [0184] 上記式(6)中、 R^6 及び R^7 は、骨格鎖中に酸素原子を有していてもよい炭素数1～10の飽和又は不飽和の炭化水素基である。但し、 R^6 及び R^7 は、互いに結合して環構造を形成していてもよい。
- [0185] 上記式(6)で表されるエーテル類としては、例えばメチラル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジアミルエーテル、ジエチルアセタール、ジヘキシルエーテル、トリオキサン、ジオキサン等が挙げられる。
- [0186] 上記 R^5 で表される有機化合物としては、例えば上記式(7)又は式(8)で表されるケトン類等が挙げられる。
- [0187] 上記式(7)及び(8)中、 R^8 及び R^{10} は、それぞれ独立して骨格鎖中にケト基を有していてもよい炭素数1～10の飽和又は不飽和の炭化水素基である。 R^9 及び R^{11} は、それぞれ独立して炭素数1～10の飽和又は不飽和の炭化水素基である。
- [0188] 上記式(7)又は(8)で表されるケトン類としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルシクロヘキシルケトン、ジエチルケトン、エチルブチルケトン、トリメチルノナノン、アセトニルアセトン、メシチルオキシド、シクロヘキサノン、ダイアセトンアルコール(4-ヒドロキシー-4-メチル-2-ペンタノン)、アセチルアセトン(2,4-ペンタンジオン)、2,4-トリフルオロペンタンジオン、2,4-ヘキサフルオロペンタンジオン、エチルアセトアセテート、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-

ヘプタンジオン、1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオン、1-フェニル-1, 3-ブタンジオン等が挙げられる。

[0189] 上記R⁵で表される有機化合物としては、例えば上記式(9)で表されるエステル類が挙げられる。

[0190] 上記式(9)中、R¹⁴は、ケト基、ヒドロキシル基又はアルコキシ基を有していてもよい炭素数1～10の飽和又は不飽和の炭化水素基である。R¹⁵は、アルコキシ基を有していてもよい炭素数1～10の飽和又は不飽和の炭化水素基である。

[0191] 上記式(9)で表されるエステル類としては、例えばギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸メチル、酪酸エチル、オキシイソ酪酸エチル、アセト酢酸エチル、乳酸エチル、メトキシブチルアセテート、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル等が挙げられる。

[0192] 加水分解物は、金属錯体(1)を加水分解して得られる。加水分解縮合物は、金属錯体(1)のみを縮合させてもよいし、金属錯体(1)と他の金属錯体とを縮合させてもよい。上記加水分解縮合物における、特定元素の含有割合は、加水分解縮合物に含まれる金属元素及び半金属元素の合計量に対し、50モル%以上であり、70モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましい。加水分解は、金属錯体(1)に水、又は水及び触媒を添加し、20℃～100℃で数時間～数日間攪拌することで行なわれる。水の使用量としては、[A]化合物100モルに対して、通常100モル以下、好ましくは5モル～50モルである。触媒としては、例えば塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸；酢酸、プロピオン酸、酪酸、マレイン酸等の有機酸等の酸触媒や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の無機又は有機アルカリ触媒等が挙げられる。

[0193] <[B] 有機溶媒>

[B] 有機溶媒の含有量としては、当該組成物中における[A2]化合物

の含有量が、金属酸化物換算で0.5質量%～20質量%、好ましくは0.5質量%～15質量%となる含有量が好ましい。〔B〕有機溶媒は、上述の無機膜形成組成物の〔B〕有機溶媒の項における説明を適用できる。

[0194] <〔C〕水>

当該組成物は好適成分として〔C〕水をさらに含有することが好ましい。当該組成物が、〔C〕水をさらに含有することで無機膜形成反応を促進することができる。〔C〕水としては、特に限定されず、例えば蒸留水、イオン交換水等が挙げられる。〔C〕水の含有量としては、当該組成物100質量部に対して、0.1質量部～10質量部が好ましく、1質量部～8質量部がより好ましい。

[0195] <〔D〕架橋促進剤>

〔D〕架橋促進剤の使用量としては、〔A2〕化合物100質量部に対して、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。〔D〕架橋促進剤の使用量を上記特定範囲とすることで、エッチング選択比を向上させることができる。〔D〕架橋促進剤は、上述の無機膜形成組成物の〔D〕架橋促進剤の項における説明を適用できる。

[0196] <その他の任意成分>

当該無機膜形成組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、界面活性剤等のその他の任意成分を含有できる。界面活性剤は、上述の無機膜形成組成物の界面活性剤の項における説明を適用できる。

[0197] <多層レジストプロセス用無機膜形成組成物（B）の調製方法>

当該組成物は、例えば〔B〕有機溶媒中で〔A2〕化合物、〔C〕水、〔D〕架橋促進剤、及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。当該組成物は通常、その使用に際して溶媒に溶解した後、例えば孔径0.2 μm 程度のフィルターでろ過することによって、調製される。

[0198] <パターン形成方法（I）>

当該無機膜形成組成物（A）及び無機膜形成組成物（B）は、多層レジス

トプロセスにおける以下のパターン形成方法（１）に好適に用いられる。

[0199] 上記パターン形成方法（１）は、

（１）当該無機膜形成組成物（Ａ）又は無機膜形成組成物（Ｂ）を用い、被加工基板の上側に無機膜を形成する工程、

（２）レジスト組成物を用い、上記無機膜上にレジスト膜を形成する工程、

（３）フォトリソを介した放射線の照射により、上記レジスト膜を露光する工程、

（４）上記露光されたレジスト膜の現像により、レジストパターンを形成する工程、及び

（５）上記レジストパターンをマスクとした１又は複数回のドライエッチングにより、被加工基板にパターンを形成する工程を有する。

[0200] 当該無機膜形成組成物（Ａ）又は無機膜形成組成物（Ｂ）を用いたパターン形成方法（１）によると、レジスト膜を薄膜化する場合においてもレジストパターンの消失、型崩れ、曲がり等を抑制でき忠実なパターン転写が可能となる。これにより本発明はより微細な加工サイズが要求されるパターン形成においても好適に適用することができる。

[0201] また、パターン形成方法（１）は、

（０）被加工基板上にレジスト下層膜を形成する工程、をさらに有し、

上記工程（１）において、無機膜を上記レジスト下層膜上に形成することが好ましい。当該組成物（Ａ）及び（Ｂ）は、有機材料と無機材料との間で優れたエッチング選択比が得られることから、無機膜及び有機膜を有するレジスト下層膜を順次、ドライエッチングプロセスを用いてレジストパターンの転写を良好に行うことができる。

[0202] 上記工程（２）におけるレジスト組成物は、

[α] 酸の作用により解離する酸解離性基を有する重合体

を含有し、

上記工程（４）における現像を有機溶媒現像液で行い、ネガ型のレジストパターンを形成するパターン形成方法も好ましい。

[0203] このように、上記構成とすることでレジストパターンの膜減りを抑制することができる。その結果、パターン形成方法（１）によれば、より忠実なパターン転写が可能となる。以下、各工程を詳述する。

[0204] [工程（１）]

本工程では、当該無機膜形成組成物（Ａ）又は（Ｂ）を用い、被加工基板の上側に無機膜を形成する。上記被加工基板としては、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製）、シルク（ダウケミカル製）、ＬＫＤ５１０９（ＪＳＲ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、この被加工基板としては、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。上記無機膜の形成方法としては、被加工基板の表面に塗布することにより、当該組成物の塗膜を形成し、この塗膜を加熱処理、又は紫外光の照射及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。当該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。さらに、当該組成物塗布後に紫外光照射を行っても良い。無機膜の膜厚としては、通常５ｎｍ～５０ｎｍ程度である。

[0205] [工程（０）]

また、上記工程（１）の前に、被加工基板上にレジスト下層膜を形成する工程を有していてもよい。レジスト下層膜としては、例えばレジスト下層膜用組成物を用いて形成する有機膜、従来公知のＣＶＤ（Chemical Vapor Deposition）法により形成される炭素膜等が挙げら

れる。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、例えばNFC HM8005（JSR製）等が挙げられる。レジスト下層膜の形成方法としては、被加工基板上に塗布することにより、レジスト下層膜形成組成物の塗膜を形成し、この塗膜を加熱処理、又は紫外光の照射及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。レジスト下層膜の膜厚としては、通常50nm～500nm程度である。

[0206] また、上記被加工基板表面には、レジスト下層膜形成組成物を用いて得られる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製）等の市販品を使用することができる。

[0207] [工程（2）～（4）]

工程（2）～（4）では、無機膜上にレジスト組成物を塗布し、露光、加熱及び現像し、レジストパターンを形成する。上記レジスト組成物としては、例えば酸発生剤を含有し、露光部がアルカリ水溶性現像液に対しては溶解性を示し、有機溶媒現像液に対しては難溶性を示す化学増幅型レジスト組成物、酸発生剤と架橋剤を有し、露光部がアルカリ水溶性現像液、有機溶媒現像液に難溶性となる化学増幅型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド系感光剤とからなり、露光部がアルカリ水溶性現像液に対しては溶解性を示すレジスト組成物等が挙げられる。これらのレジスト組成物のうち、酸発生剤を含有し、露光部がアルカリ水溶性現像液に対しては溶解性を示し、有機溶媒現像液に対しては難溶性を示す化学増幅型レジスト組成物が好ましい。

[0208] 上記レジスト塗膜は、上記レジスト組成物を塗布することによって形成さ

れた塗膜をプレベークすることにより、塗膜中の溶媒（即ち、レジスト組成物に含有される溶媒）を揮発させて形成することができる。プレベークの温度としては、使用するレジスト組成物の種類等に応じて適宜調整されるが、 30°C ～ 200°C が好ましく、 50°C ～ 150°C がより好ましい。加熱時間としては、通常30秒～200秒であり、好ましくは45秒～120秒である。なお、このレジスト膜の表面にさらに他の塗膜を設けてもよい。レジスト膜の膜厚としては、通常、 1 nm ～ 500 nm であり、 10 nm ～ 300 nm が好ましい。

[0209] 次いで、得られたレジスト塗膜に、フォトマスクを介して選択的に放射線を照射してレジスト塗膜を露光する。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、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、 γ 線、分子線、イオンビーム等から適切に選択されるが、遠紫外線であることが好ましく、KrFエキシマレーザー（ 248 nm ）、ArFエキシマレーザー（ 193 nm ）、 F_2 エキシマレーザー（波長 157 nm ）、 Kr_2 エキシマレーザー（波長 147 nm ）、ArKrエキシマレーザー（波長 134 nm ）、極紫外線（波長 13.5 nm 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。なお、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。

[0210] 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、ポストエクスポージャーベーク（PEB）を行う。このPEB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されるが、 180°C 以下が好ましく、 150°C 以下がより好ましい。加熱時間としては、通常30秒～200秒であり、好ましくは45秒～120秒である。

[0211] PEB後、レジスト塗膜を現像して、レジストパターンを形成する。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。化学増幅型レジスト組成物やアルカリ可溶性樹脂を含有する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サイド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性水溶液が挙げられる。また、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。現像後にはレジストパターンをリンス液により洗浄することが好ましい。

[0212] [工程(5)]

本工程では、上記レジストパターンをマスクとした1又は複数回のドライエッチングにより、被加工基板にパターンを形成する。なお、上記レジスト下層膜を形成している場合は、上記レジストパターンをマスクとして無機膜、レジスト下層膜及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。

[0213] 上記工程(2)におけるレジスト組成物は、

[α] 酸の作用により解離する酸解離性基を有する重合体、及び

[β] 酸発生体

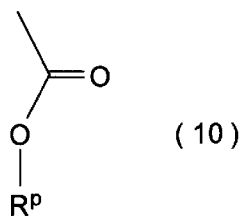
を含有し、

上記工程(4)における現像を有機溶媒現像液で行い、ネガ型のレジストパターンを形成することが好ましい。また、上記レジスト組成物は、[α]重合体以外の他の重合体を含有してもよい。

[0214] [[α] 重合体]

[α] 重合体は、酸の作用により解離する酸解離性基を有する重合体である。[α] 重合体は、酸の作用により解離する酸解離性基を有する重合体であれば、その具体的な構造は特に限定されるものではないが、例えば下記式(10)で表される酸解離性基を含む構造単位(1)を有することが好ましい。

[0215] [化11]

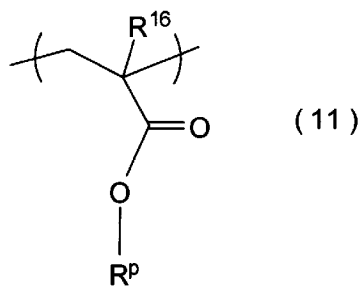


[0216] 上記式(10)中、 R^p は、酸解離性基である。

[0217] 構造単位(1)が上記式(10)で表される基を有することで、パターン形成方法(1)に用いられるレジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性を減少させることができ、露光部の膜減りを抑制することができる。

[0218] 構造単位(1)は、下記式(11)で表される構造単位であることが好ましい。

[0219] [化12]



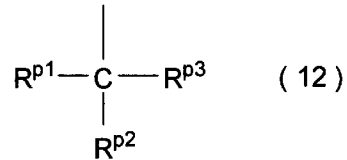
[0220] 上記式(11)中、 R^{16} は、水素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 R^p は、上記式(10)と同義である。

[0221] 構造単位(1)が上記特定構造であると、パターン形成方法(1)に用いられるレジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性をより減少させることが

でき、露光部の膜減りをより抑制することができる。

[0222] 上記 R^p で表される酸解離性基は、下記式 (12) で表されることが好ましい。

[0223] [化13]



[0224] 上記式 (12) 中、 $R^{p1} \sim R^{p3}$ は、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基又は炭素数 4 ～ 20 の脂環式炭化水素基である。但し、上記アルキル基及び脂環式炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部は置換されていてもよい。また、 R^{p2} 及び R^{p3} は、互いに結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数 4 ～ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基を形成してもよい。

[0225] 上記式 (10) 及び式 (11) において R^p で表される酸解離性基を上記式 (12) で表される特定構造の基とすることで、上記酸解離性基は、露光部において発生する酸の作用により解離し易くなる。その結果、当該パターン形成方法によると、レジスト膜における露光部の現像液に対する溶解性をさらに減少させることができ、膜減りをさらに抑制することができる。

[0226] [[β] 酸発生体]

[β] 酸発生体は、露光により酸を発生し、その酸により [α] 重合体中に存在する酸解離性基を解離させる等により、[α] 重合体の現像液に対する溶解度を変化させる。

[0227] [β] 酸発生体としては、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、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物等が挙げられる。

[0228] 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、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等が挙げられる。

- [0229] これらのうち、オニウム塩化合物が好ましく、スルホニウム塩がより好ましく、トリ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-ジ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 2-(1-アダマンチル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホネートがさらに好ましい。[β] 酸発生体は、1 種又は 2 種以上を用いてもよい。
- [0230] [β] 酸発生体が酸発生剤である場合の含有量としては、上記レジスト組成物の感度及び現像性を確保する観点から、[α] 重合体 100 質量部に対して、通常、0.1 質量部以上 20 質量部以下であり、0.5 質量部以上 15 質量部以下が好ましい。
- [0231] 上記工程 (4) における現像を有機溶媒現像液で行い、ネガ型のレジストパターンを形成する場合において、上記有機溶媒としては、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒及びエステル系溶媒からなる群より選択される少なくとも 1 種の有機溶媒であることが好ましい。これにより、露光部の現像液に対する溶解性をさらに減少させることができ、膜減りをさらに抑制することができる。
- [0232] 上記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、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジフェニルエーテル、メトキシベンゼン等が挙げられる。
- [0233] ケトン系溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルー *n*-プロピルケトン、メチルー *n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチルー *i*s o-ブチルケトン、メチルー *n*-アミルケトン、メチルーイソアミルケトン、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*s o-ブチルケトン、トリメチルノナノン、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、2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン等のケトン系溶媒が挙げられる。
- [0234] エステル系溶媒としては、例えばジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、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*so-プロピル、酢酸 *n*-ブチル、酢酸 *i*so-ブチル、酢酸 *sec*-ブチル、酢酸 *n*-ペンチル、酢酸 *sec*-ペンチル、酢酸 3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸 2-エチルブチル、酢酸 2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸 *n*-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 *n*-ブチル、プロピオン酸 *i*so-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が挙げられる。

[0235] 有機溶媒現像液中の有機溶媒の含有量は 80 質量%以上であり、好ましくは 100%である。現像液中の有機溶媒の含有量を 80 質量%以上とすることにより、露光の有無によるパターンのコントラストを向上させることができ、その結果、現像特性及びリソグラフィー特性に優れたパターンを形成することができる。なお、有機溶媒現像液には露光部の現像液への溶解性を調節することを目的として、アミン類等の塩基性化合物を添加することができる。現像後にはレジストパターンをリンス液により洗浄することが好ましい。

[0236] <パターン形成方法 (11)>

当該無機膜形成組成物 (A) 及び無機膜形成組成物 (B) は、多層レジストプロセスにおける以下のパターン形成方法 (11) にも好適に用いられる

。

[0237] 上記パターン形成方法（１１）は、

（１）当該無機膜形成組成物（Ａ）又は無機膜形成組成物（Ｂ）を用い、被加工基板の上側に無機膜を形成する工程、

（２'）ナノインプリントリソグラフィー法により、上記無機膜上にレジストパターンを形成する工程、及び

（５）上記レジストパターンをマスクとした１又は複数回のドライエッチングにより、被加工基板にパターンを形成する工程を有する。

[0238] また、パターン形成方法（１１）は、

（０）被加工基板上にレジスト下層膜を形成する工程、
をさらに有し、

上記工程（１）において、無機膜を上記レジスト下層膜上に形成することが好ましい。

[0239] パターン形成方法（１１）によると、ナノインプリントリソグラフィー法によっても好適に適用することができる。なお、パターン形成方法（１１）の上記工程（０）、工程（１）及び工程（５）は、上述のパターン形成方法（１）の項における説明を適用できる。工程（２'）は、上述の本発明の＜パターン形成方法＞における工程（３）がナノインプリントリソグラフィー法によりレジストパターンを形成する工程である場合における説明を適用できる。

実施例

[0240] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

[0241] [無機膜形成用組成物の調製]

[合成例Ａ]

[Ａ] 化合物としての２，４－ペンタンジオネートトリブトキシジルコニウム（５０質量％酢酸ブチル／ブタノール）７．６２質量部、[Ｂ] 有機溶

媒としてのプロピレングリコールモノメチルエーテル45.50質量部及びプロピレングリコールモノエチルエーテル41.69質量部、[C]水5.00質量部、並びに[D]架橋促進剤としての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0.19質量部を混合し、溶液とした後、この溶液を孔径0.2 μ mのフィルターでろ過して、無機膜形成用組成物(1)を調製した。

[0242] [合成例B]

タングステン(V)エトキシド30.00g及びプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)60.00gを混合し、25℃で10分間攪拌した後、水10.00gを混合し、60℃まで昇温し、4時間加熱攪拌を行った。反応終了後、室温まで冷却し、プロピレングリコールモノメチルエーテルを30.00g加え、低沸点物をエバポレーターにて除去した。溶液の固形分濃度を焼成法により測定した結果、10.98%であった。[A]化合物を含むこの溶液を17.34質量部、[B]有機溶媒としてのプロピレングリコールモノメチルエーテル46.50質量部及びプロピレングリコールモノエチルエーテル31.06質量部、[C]水5.00質量部、並びに[D]架橋促進剤としての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0.10質量部を混合して溶液とした後、この溶液を孔径0.2 μ mのフィルターでろ過して、無機膜形成用組成物(2)を調製した。

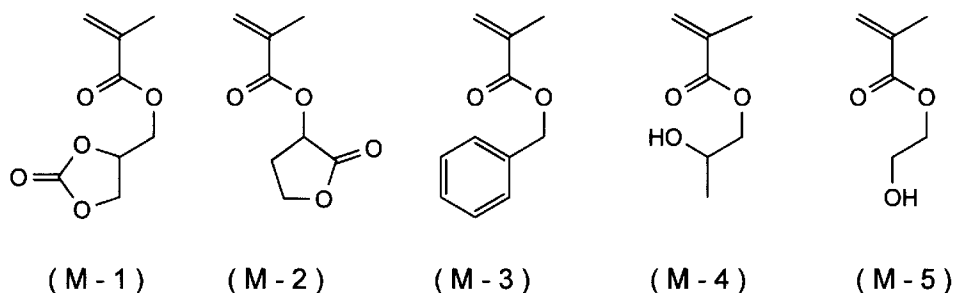
[0243] [保護膜形成用組成物の調製]

([α]有機膜用重合体の合成)

下記式で表される化合物(M-1)～(M-5)を用いて、重合体(α -1)～(α -3)を合成した。

[0244]

[化14]

[0245] [合成例1] (重合体 ($\alpha-1$) の合成)

200 mL のフラスコに、上記化合物 (M-1) 7.00 g (31 モル%)、化合物 (M-3) 6.63 g (31 モル%)、化合物 (M-4) 6.37 g (38 モル%)、ジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) 0.55 g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 40 g を仕込み、窒素下、80℃で5時間攪拌し重合反応を行った。

[0246] 重合終了後、重合溶液を水冷することにより 30℃以下に冷却した後、300 g のメタノール：水（質量比 9：1）の混合液へ投入して重合体を沈殿させた。上澄みの溶液を除いた後、沈殿した重合体にメタノール 60 g を加え、重合体を洗浄した。上澄み液を除いた後に、50℃にて 17 時間乾燥して、重合体 ($\alpha-1$) を得た（収量 12.8 g、収率 64%）。この重合体 ($\alpha-1$) は、 M_w が 21,600 であり、 M_w/M_n が 2.1 であった。また、 ^{13}C -NMR 分析の結果、(M-1)：(M-3)：(M-4) にそれぞれ由来する構造単位の含有割合は、それぞれ 32 モル%：31 モル%：37 モル%であった。

[0247] [合成例2] (重合体 ($\alpha-2$) の合成)

200 mL のフラスコに、上記化合物 (M-1) 7.00 g (31 モル%)、化合物 (M-3) 6.63 g (31 モル%)、化合物 (M-5) 6.37 g (38 モル%)、ジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) 0.55 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 40 g を仕込み、窒素下、80℃で5時間攪拌した。その後、ジメチル 2, 2'-アゾ

ビス（２－メチルプロピオネート）をさらに０．２３ｇ（１モル％）添加し、９０℃まで昇温させた後、１時間反応させて重合終了とした。

[0248] 重合終了後、後処理はせず重合体（ $\alpha-2$ ）を含む溶液を得た。この重合体（ $\alpha-2$ ）は、 M_w が２４，１００であり、 M_w/M_n が２．２であった。また上記溶液の固形分濃度は３３．３質量％であった。

[0249] [合成例３]（重合体（ $\alpha-3$ ）の合成）

用いる単量体の種類及び使用量を下記表１に記載の通りとした以外は、合成例２と同様にして重合体（ $\alpha-3$ ）を合成した。

[0250] 上記得られた各重合体の M_w 、 M_w/M_n 及び各単量体に由来する構造単位の含有割合を表１に併せて示す。

[0251] [表１]

	[α]重合体	単量体	使用量 (モル%)	構造単位 含有割合 (モル%)	M_w	M_w/M_n
合成例1	$\alpha-1$	M-1	31	32	21,600	2.1
		M-3	31	31		
		M-4	38	37		
合成例2	$\alpha-2$	M-1	31	31	24,100	2.2
		M-3	31	32		
		M-5	38	37		
合成例3	$\alpha-3$	M-2	31	30	21,900	2.1
		M-3	31	32		
		M-4	38	38		

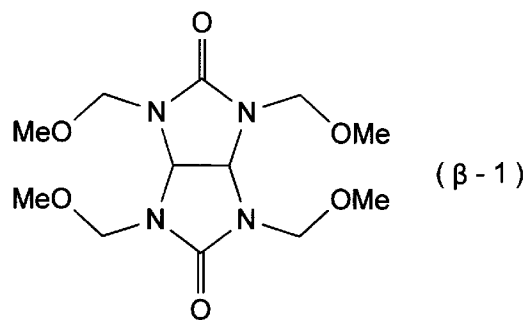
[0252] (有機膜形成用組成物の調製)

上記合成した重合体 ($\alpha - 1$) ~ ($\alpha - 3$) 以外の有機膜形成用組成物を構成する各成分 ([β] 架橋剤、 [γ] 架橋触媒、 [δ] 有機溶媒) について以下に示す。

[0253] ([β] 架橋剤)

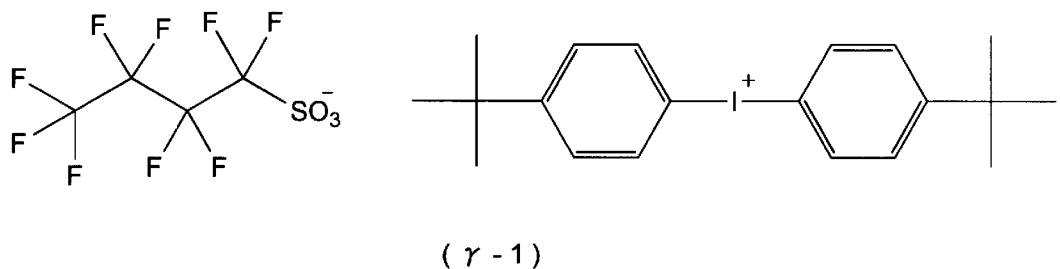
下記式 ($\beta - 1$) で表される化合物

[0254] [化15]

[0255] ([γ] 架橋触媒)

下記式 ($\gamma - 1$) で表される化合物

[0256] [化16]

[0257] ([δ] 溶媒)

$\delta - 1$: プロピレングリコールモノメチルエーテル

$\delta - 2$: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

[0258] [合成例4] (有機膜形成用組成物(1)の調製)

重合体 ($\alpha - 1$) 固形分 100 質量部、架橋剤 ($\beta - 1$) 20 質量部、架橋触媒 ($\gamma - 1$) 5 質量部、並びに溶媒 ($\delta - 1$) 1,800 質量部及び溶媒 ($\delta - 2$) 1,800 質量部を混合して有機膜形成用組成物(1)を調製

した。

[0259] [合成例 5 及び 6] (有機膜形成用組成物 (2) 及び (3) の調製)

配合する各成分の種類及び量を下記表 2 記載の通りとした以外は合成例 4 と同様にして有機膜形成用組成物 (2) 及び (3) を調製した。

[0260]

[表2]

	有機膜形成組成物	[α]重合体		[β]架橋剤		[γ]架橋触媒		[δ]有機溶媒	
		種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)
合成例4	有機膜形成組成物(1)	α -1	100	β -1	20	γ -1	5	δ -1/ δ -2	1,800/1,800
合成例5	有機膜形成組成物(2)	α -2	100	β -1	20	γ -1	5	δ -1/ δ -2	1,800/1,800
合成例6	有機膜形成組成物(3)	α -3	100	β -1	20	γ -1	5	δ -1/ δ -2	1,800/1,800

[0261] ([a] ポリシロキサンの合成)

[合成例 7]

シュウ酸 1. 28 g を水 12. 85 g に加熱溶解させて、シュウ酸水溶液を調製した。その後、テトラメトキシシラン 25. 05 g、フェニルトリメトキシシラン 3. 63 g、及びプロピレングリコールモノエチルエーテル 57. 19 g を入れたフラスコに、冷却管と、調製したシュウ酸水溶液を入れた滴下ロートをセットした。次いで、オイルバスにて 60℃ に加熱した後、シュウ酸水溶液をゆっくり滴下し、60℃ で 4 時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷してからプロピレングリコールモノエチルエーテル 50. 00 g を追加し、エバポレーターにセットし、反応により生成したメタノールを留去してポリシロキサン (a-1) を含む溶液 97. 3 g を得た。得られたポリシロキサン (a-1) 溶液中の固形分濃度は 18. 0 質量% であった。また、ポリシロキサン (a-1) の Mw は 2, 000 であった。

[0262] [合成例 8]

シュウ酸 1. 01 g を水 22. 01 g に加熱溶解させて、シュウ酸水溶液を調製した。その後、テトラメトキシシラン 23. 93 g、メチルトリメトキシシラン 21. 42 g、及びプロピレングリコールモノエチルエーテル 31. 64 g を入れたフラスコに、冷却管と、上記調製したシュウ酸水溶液を入れた滴下ロートをセットした。次いで、オイルバスにて 60℃ に加熱した後、シュウ酸水溶液をゆっくり滴下し、60℃ で 4 時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷してからプロピレングリコールモノエチルエーテル 50. 00 g を追加し、エバポレーターにセットし、反応により生成したメタノールを留去してポリシロキサン (a-2) を含む溶液 98. 1 g を得た。得られたポリシロキサン (a-2) 溶液中の固形分濃度は 21. 5 質量% であった。また、ポリシロキサン (a-2) の Mw は 2, 700 であった。

[0263] (シリコン含有膜形成用組成物の調製)

シリコン含有膜形成用組成物の調製に用いた [b] 有機溶媒について以下

に示す。

[0264] ([b] 有機溶媒)

 b-1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

 b-2 : プロピレングリコールモノエチルエーテル

[0265] [合成例9] (シリコン含有膜形成用組成物(1)の調製)

 上記合成例7で合成したポリシロキサン(a-1)固形分100質量部を、有機溶媒(b-1)3,800質量部及び有機溶媒(b-2)1,200質量部に溶解させた後、この溶液を孔径0.2 μ mのフィルターでろ過して、シリコン含有膜形成用組成物(1)を得た。

[0266] [合成例10] (シリコン含有膜形成用組成物(2)の調製)

 上記合成例8で合成したポリシロキサン(a-2)固形分100質量部を、有機溶媒(b-1)3,800質量部及び有機溶媒(b-2)1,200質量部に溶解させた後、この溶液を孔径0.2 μ mのフィルターでろ過して、シリコン含有膜形成用組成物(2)を得た。

[0267] <パターンの形成>

 [実施例1]

 被加工基板としてのシリコンウェハ上に、上記調製した無機膜形成用組成物(1)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直径300mmで膜厚20nmの無機膜を形成した。形成した無機膜上に、上記調製した有機膜形成用組成物(1)をスピンコーターによって塗布し、205℃で60秒間焼成することにより膜厚50nmの有機膜である保護膜を形成した。形成した保護膜上に、レジスト組成物(ARX2014J、JSR製)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(NFC TCX091-7、JSR製)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。その後、ArFエキシマレーザー露光装置(S610C、ニコン製)を用い、液浸法によって16mJ/cm²の露光量で露光処理した後、被加工基板を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（TMAH）水溶液を用いて30秒間現像処理し、シリコンウェハ上に残ったレジストと生じた溝の幅がそれぞれ50nmである50nmのライン・アンド・スペースパターンのレジストパターンを形成した。なお、形成したレジストパターンをマスクとして無機膜及び被加工基板に対し、ドライエッチング装置（Teilius SCCM、東京エレクトロン製）を用いて順次ドライエッチングすることでパターンが形成された基板を得た。

[0268] [実施例2～4]

保護膜形成用組成物として下記表3に記載の組成物を用い、保護膜形成時の焼成温度として、表3に記載の温度にした以外は、実施例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

[0269] [実施例5]

保護膜形成用組成物として合成例10で得られたシリコン含有膜形成用組成物（2）を用い、保護膜形成時の焼成温度を220℃にした以外は、実施例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

[0270] [実施例6～10]

無機膜形成組成物（1）の代わりに無機膜形成組成物（2）を用い、表3に記載の保護膜形成用組成物を用い、保護膜形成時の焼成温度を表3に記載のようにした以外は、実施例1と同様にしてレジストパターンを形成した。

[0271] [比較例1]

保護膜の形成を行わなかった以外は、実施例1と同様にして、パターンを形成した。

[0272] <評価>

[金属溶出濃度]

シリコンウェハ上に、上記調製した無機膜形成用組成物（1）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直径300mmで膜厚20nmの無機膜を形成した。形成した無機膜上に、表3に示す各保護膜形成用組成物をスピンコーターによって塗布し

、表3に示す焼成温度で60秒間焼成することにより膜厚50nmの保護膜を形成した。保護膜上にオーリングを乗せ、TMAH現像液を3分間接触させた後、TMAH現像液を採取した。TMAH現像液の液中のジルコニウム又はタングステン濃度（金属溶出濃度）を、ICP-Mass分析装置（7500cs、Agilent製）を用いて測定し、無機膜からの金属溶出量を評価した。得られた結果を表3に示す。

[0273] [レジストパターン形成性]

上記各実施例及び比較例で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製）で観察し、50nmのライン・アンド・スペースパターンにおいて、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をレジストパターン形成性が良好（A）と評価し、裾広がり形状になる場合を不良（B）と評価した。

[0274]

[表3]

	無機膜形成組成物	保護膜形成用組成物	焼成温度 (°C)	金属溶出 濃度 (ppb)	レジスト パターン 形成性
実施例1	無機膜形成組成物(1)	有機膜形成用組成物(1)	205	1.1	A
実施例2	無機膜形成組成物(1)	有機膜形成用組成物(2)	205	0.8	A
実施例3	無機膜形成組成物(1)	有機膜形成用組成物(3)	205	0.6	A
実施例4	無機膜形成組成物(1)	シリコン含有膜形成用組成物(1)	220	0.1	A
実施例5	無機膜形成組成物(1)	シリコン含有膜形成用組成物(2)	220	0.4	A
実施例6	無機膜形成組成物(2)	有機膜形成用組成物(1)	205	1.4	A
実施例7	無機膜形成組成物(2)	有機膜形成用組成物(2)	205	0.8	A
実施例8	無機膜形成組成物(2)	有機膜形成用組成物(3)	205	0.9	A
実施例9	無機膜形成組成物(2)	シリコン含有膜形成用組成物(1)	220	0.3	A
実施例10	無機膜形成組成物(2)	シリコン含有膜形成用組成物(2)	220	0.5	A
比較例1	無機膜形成組成物(1)	—	—	7.1	A

[0275] 表3の結果から明らかなように、本発明のパターン形成方法によれば、無機膜上に保護膜を形成することにより、アルカリ現像液への金属溶出を、保護膜を形成しない場合に比べて、大幅に抑制できることが示された。従って、当該パターン形成方法によれば、無機膜を用いる多層レジストプロセスにおいて、無機膜からの溶出金属に起因する現像不良等の発生の抑制及び溶出

金属による装置の汚染の低減をすることができると考えられる。

[0276] <多層レジストプロセス用無機膜形成組成物 (A) の調製>

[[A 1] 化合物]

多層レジストプロセス用無機膜形成組成物 (A) の調製において用いた [A 1] 化合物は以下のとおりである。

A 1-1 : タングステン (V) エトキシド

A 1-2 : ビス (2, 4-ペンタンジオネート) 亜鉛

A 1-3 : アルミニウム (III) 2, 4-ペンタンジオネート

A 1-4 : インジウム (III) 2, 4-ペンタンジオネート

A 1-5 : テトラメトキシシラン

A 1-6 : チルトリメトキシシラン

A 1-7 : フェニルトリメトキシシラン

[0277] [合成例 1 1]

上記 (A 1-1) 30.00 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) 60.00 g を混合し、25℃で10分間攪拌した後、水 10.00 g を混合し、60℃まで昇温し、4時間加熱攪拌を行った。反応終了後、室温まで冷却し、プロピレングリコールモノメチルエーテルを 30.00 g 添加し、低沸点物をエバポレーターにて除去して加水分解縮合物 (A 1-8) の溶液を得た。(A 1-8) の溶液の固形分の含有割合は、焼成法により測定した結果、10.98%であった。

[0278] [合成例 1 2 ~ 1 5]

表 4 に示す種類、量の各成分を使用した以外は合成例 1 1 と同様に操作して、加水分解縮合物 (A 1-9) ~ (A 1-12) を合成した。

[0279] [合成例 1 6]

シュウ酸 0.40 g を水 19.20 g に加熱溶解させて、シュウ酸水溶液を調製した。上記 (A 1-5) 9.46 g、(A 1-6) 3.02 g、(A 1-7) 0.88 g 及び PGME 67.04 g を入れたフラスコに、冷却管と調製したシュウ酸水溶液を入れた滴下ロートとをセットした。次いで、オ

イルバスにて60℃に加熱した後、シュウ酸水溶液をゆっくり滴下し、60℃で4時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷してからエバポレーターにセットし、低沸点物をエバポレーターにて除去して加水分解縮合物（A1-13）の溶液を得た。（A1-13）の溶液の固形分の含有割合は、焼成法により測定した結果、11.90%であった。また、固形分の重量平均分子量（M_w）は2,900であった。

[0280]

[表4]

	加水分解 縮合物	使用した[A1]化合物		PGMEの使用量 (g)	水の使用量 (g)	固形分濃度 (%)
		種類	使用量(g)			
合成例11	A1-8	A1-1	30.00	60.00	10.00	10.98
合成例12	A1-9	A1-2	30.00	60.00	10.00	12.44
合成例13	A1-10	A1-3	30.00	60.00	10.00	12.18
合成例14	A1-11	A1-4	30.00	60.00	10.00	14.13
合成例15	A1-12	A1-3/A1-4	13.21/16.79	60.00	10.00	13.56
合成例16	A1-13	A1-5/A1-6/A1-7	9.46/3.02/0.88	67.04	19.20	11.90

[0281] また、多層レジストプロセス用無機膜形成組成物（A）の調製において用いた〔B〕有機溶媒及び〔D〕架橋促進剤は以下のとおりである。

[0282] <〔B〕有機溶媒>

B-1：プロピレングリコールモノメチルエーテル

B-2：プロピレングリコールモノエチルエーテル

[0283] <〔D〕架橋促進剤>

D-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

D-2：1-（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

D-3：酢酸テトラメチルアンモニウム

D-4：1，8-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

[0284] [実施例11]

〔A1〕化合物としての（A1-8）17．34質量部を〔B〕有機溶媒としての（B-1）46．50質量部、（B-2）31．06質量部に溶解させた後、（C）5．00質量部、（D-2）0．10質量部を添加した後、この溶液を孔径0．2 μ mのフィルターでろ過して、多層レジストプロセス用無機膜形成組成物（A）を調製した。

[0285] [実施例12～15及び比較例2]

表5に示す種類、量の各成分を使用した以外は実施例11と同様に操作して、多層レジストプロセスの各無機膜形成組成物（A）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。

[0286] <評価>

上記のように調製した多層レジストプロセスの各無機膜形成組成物（A）について、以下のように各種物性を評価した。結果を表5にあわせて示す。

[0287] [レジストパターン形成性（アルカリ水溶液現像の場合）]

被加工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（NFC HM8005、JSR製）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各無機膜形成組成物(A)をスピncóuter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の無機膜を形成した。形成した無機膜上にレジスト組成物(ARX2014J、JSR製)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(NFC TCX091-7、JSR製)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。その後、ArFエキシマレーザー照射装置(S610C、ニコン製)を用い、液浸法によって16mJ/cm²のレーザー照射量で露光処理した後、被加工基板を115℃で60秒間加熱した。次いで、2.38wt%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液で30秒間現像処理し、シリコンウェハ上に残ったレジストと生じた溝の幅がそれぞれ50nmである、50nmのライン・アンド・スペースパターンの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(日立ハイテク製)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らない場合をレジストパターン形成性が良好(A)と判断し、裾広がり形状になる場合をレジストパターン形成性が不良(B)と判断した。なお、形成したレジストパターンをマスクとして無機膜及び被加工基板に対し、ドライエッチング装置(東京エレクトロン製、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。

[0288] [レジストパターン形成性(有機溶媒現像の場合)]

被加工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(NFC HM8005、JSR製)をスピncóuter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各無機膜形成組成物(A)をスピncóuter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の無機膜を形成した。形成した無機膜上にレジスト組成物を塗布し、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（NFC TCX091-7、JSR製）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。その後、ArFエキシマレーザー照射装置（S610C、ニコン製）を用い、液浸法によって16mJ/cm²のレーザー照射量で露光処理した後、被加工基板を115℃で60秒間加熱した。次いで、酢酸ブチルを現像液としてパドル現像（30秒間）し、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ライン/80nmのライン・アンド・スペースパターンの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をレジストパターン形成性が良好（A）と判断し、裾広がり形状になる場合をレジストパターン形成性が不良（B）と判断した。なお、形成したレジストパターンをマスクとして無機膜及び被加工基板に対し、ドライエッチング装置（東京エレクトロン製、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。

[0289] [レジストパターン形成性（ナノインプリントリソグラフィー法の場合）]

被加工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（NFC HM8005、JSR製）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各無機膜形成組成物（A）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の無機膜を形成した。形成した無機膜上にUV硬化性組成物を実験用基板の中心に約50μLスポットし、簡易インプリント装置（EUN-4200、エンジニアリングシステム社製）のワークステージに設置した。一方、離型剤（商品名「HD-1100Z」

、ダイキン化成社製）を所定の方法であらかじめ塗布した石英テンプレート（NIM-PH350、NTT-ATN社製）を、シリコーンゴム（厚さ0.2mm）を接着層として、簡易インプリント装置の石英製露光ヘッドへ貼り付けた。次いで、簡易インプリント装置の圧力を0.2MPaとした後、露光ヘッドを下降し、テンプレートと実験基板とを、ナノインプリント用光硬化性組成物を介して密着させた後、UV露光を15秒間実施した。15秒後に露光ステージを上昇し、テンプレートを硬化した被形状転写層から剥離し、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（日立ハイテク製）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、レジストパターンに欠けがなく、矩形である場合をレジストパターン形成性が良好（A）と判断し、パターン損失がある場合をレジストパターン形成性が不良（B）と判断した。

[0290] [耐エッチング性]

上記エッチング装置を用いて、上記無機膜を2通りの方法でエッチングした。1つ目は、上記レジスト下層膜（NFC-HM8005）を毎分200nmだけエッチングする条件でエッチングした。2つ目は、二酸化シリコン膜を毎分100nmだけエッチングする条件でエッチングした。いずれのエッチングにおいても、初期膜厚とエッチング後膜厚の差が5nm未満の場合を、エッチング選択比が良好（A）と判断し、差が5nm以上の場合を不良（B）と判断した。良好なエッチング選択性と判断された場合、上記各無機膜形成組成物（A）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。

[0291]

[表5]

	[A1]化合物		[B]有機溶媒		[C]水	[D]架橋促進剤		評価			
	種類	使用量 (質量部)	種類	使用量 (質量部)	使用量 (質量部)	種類	使用量 (質量部)	レジストパターン形成性			
								アルカリ水溶液 現像	有機溶媒 現像	ナニングプリント ソラグラフイー法	耐エッチング性
実施例11	A1-8	17.34	B-1/B-2	46.50/31.06	5.00	D-2	0.10	A	A	A	A
実施例12	A1-9	15.31	B-1/B-2	33.09/46.50	5.00	D-1	0.10	A	A	A	A
実施例13	A1-10	15.94	B-1/B-2	35.00/49.00	-	D-2	0.06	A	A	A	A
実施例14	A1-11	13.74	B-1/B-2	34.70/46.50	5.00	D-3	0.06	A	A	A	A
実施例15	A1-12	14.33	B-1/B-2	36.61/49.00	-	D-4	0.06	A	A	A	A
比較例2	A1-13	16.81	B-1	78.19	5.00	-	-	A	A	A	B

[0292] 表5に示される結果から明らかなように、当該無機膜形成組成物（A）はエッチング選択比に優れ、また当該無機膜形成組成物（A）を用いた場合、

形成されるレジストパターンはレジストパターン形成性に優れることがわかった。

[0293] <多層レジストプロセス用無機膜形成組成物 (B) の調製>

< [A 2] 化合物 >

多層レジストプロセス用無機膜形成組成物 (B) の調製において用いた [A 2] 化合物は以下のとおりである。

A 2-1 : ビス (2, 4-ペンタンジオネート) ジイープロポキシチタン (75 質量% イソプロパノール)

A 2-2 : 2, 4-ペンタンジオネートトリブトキシジルコニウム (50 質量% 酢酸ブチル/ブタノール)

A 2-3 : ハフニウム 2, 4-ペンタンジオネート

A 2-4 : バナジウム 2, 4-ペンタンジオネート

A 2-5 : テトラメトキシシラン

A 2-6 : メチルトリメトキシシラン

A 2-7 : フェニルトリメトキシシラン

[0294] [合成例 17]

上記 (A 2-1) 40.00 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) 54.06 g を混合し、25℃で10分間攪拌した後、水 5.94 g を混合し、60℃まで昇温し、4時間加熱攪拌を行った。反応終了後、室温まで冷却し、プロピレングリコールモノメチルエーテルを50.00 g 添加し、低沸点物をエバポレーターにて除去して加水分解縮合物 (A 2-8) の溶液を得た。(A 2-8) の溶液の固形分濃度は、焼成法により測定した結果、11.00%であった。

[0295] [合成例 18 及び 19]

表 6 に示す種類、量の各成分を使用した以外は合成例 17 と同様に操作して、加水分解縮合物 (A 2-9) 及び (A 2-10) を合成した。

[0296] [合成例 20]

シュウ酸 0.27 g を水 10.00 g に加熱溶解させて、シュウ酸水溶液

を調製した。上記（A 2－3）18.61g、（A 2－4）11.32g及びPGME 60.00gを入れたフラスコに、冷却管と調製したシュウ酸水溶液を入れた滴下ロートとをセットした。次いで、オイルバスにて60℃に加熱した後、シュウ酸水溶液をゆっくり滴下し、60℃で4時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷してからエバポレーターにセットし、低沸点物をエバポレーターにて除去して加水分解縮合物（A 2－11）の溶液を得た。（A 2－11）の溶液の固形分濃度は、焼成法により測定した結果、10.98%であった。

[0297] [合成例 21]

シュウ酸0.40gを水19.20gに加熱溶解させて、シュウ酸水溶液を調製した。上記（A 2－5）9.46g、（A 2－6）3.02g、（A 2－7）0.88g及びPGME 67.04gを入れたフラスコに、冷却管と調製したシュウ酸水溶液を入れた滴下ロートとをセットした。次いで、オイルバスにて60℃に加熱した後、シュウ酸水溶液をゆっくり滴下し、60℃で4時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷してからエバポレーターにセットし、低沸点物をエバポレーターにて除去して加水分解縮合物（A 2－12）の溶液を得た。（A 2－12）の溶液の固形分濃度は、焼成法により測定した結果、11.90%であった。また、固形分の重量平均分子量（Mw）は2,900であった。

[0298]

[表6]

	加水分解 縮合物	使用した[A2]化合物		PGMEの使用量 (g)	水の使用量 (g)	固形分濃度 (%)
		種類	使用量 (g)			
合成例17	A2-8	A2-1	40.00	54.06	5.94	11.00
合成例18	A2-9	A2-2	80.00	9.44	10.56	11.32
合成例19	A2-10	A2-4	30.00	60.69	9.31	12.34
合成例20	A2-11	A2-3/A2-4	18.61/11.32	60.00	10.00	10.98
合成例21	A2-12	A2-5/A2-6/A2-7	9.46/3.02/0.88	67.04	19.20	11.90

[0299] また、多層レジストプロセス用無機膜形成組成物（B）の調製において用

いた〔B〕有機溶媒及び〔D〕架橋促進剤は以下のとおりである。

[0300] <〔B〕有機溶媒>

B-1：プロピレングリコールモノメチルエーテル

B-2：プロピレングリコールモノエチルエーテル

[0301] <〔D〕架橋促進剤>

D-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

D-2：1-（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

D-3：酢酸テトラメチルアンモニウム

D-4：1，8-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

[0302] [実施例16]

〔A2〕化合物としての（A2-1）5.33質量部を〔B〕有機溶媒としての（B-1）89.48質量部に溶解させた後、（C）5.00質量部、（D-1）0.19質量部を添加した後、この溶液を孔径0.2μmのフィルターでろ過して、多層レジストプロセス用無機膜形成組成物（B）を調製した。

[0303] [実施例17～21及び比較例3]

表7に示す種類、量の各成分を使用した以外は実施例16と同様に操作して、各多層レジストプロセスの各無機膜形成組成物（B）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。

[0304] <評価>

上記のように調製した多層レジストプロセスの各無機膜形成組成物（B）について、以下のように各種物性を評価した。結果を表7にあわせて示す。

[0305] [レジストパターン形成性（アルカリ水溶液現像の場合）]

上述の無機膜形成組成物（A）の<評価>の〔レジストパターン形成性、アルカリ水溶液現像〕において、無機膜形成組成物（A）の代わりに無機膜形成組成物（B）を用いて無機膜を形成した以外は、同様に操作して、アル

カリ水溶液現像の場合におけるレジストパターン形成性の評価を行った。

[0306] [レジストパターン形成性（有機溶媒現像の場合）]

上述の無機膜形成組成物（A）の＜評価＞の「レジストパターン形成性、有機溶媒現像」において、無機膜形成組成物（A）の代わりに無機膜形成組成物（B）を用いて無機膜を形成した以外は、同様に操作して、有機溶媒現像の場合におけるレジストパターン形成性の評価を行った。

[0307] [レジストパターン形成性（ナノインプリントリソグラフィー法の場合）]

上述の無機膜形成組成物（A）の＜評価＞の「レジストパターン形成性、ナノインプリントリソグラフィー法」において、無機膜形成組成物（A）の代わりに無機膜形成組成物（B）を用いて無機膜を形成した以外は、同様に操作して、ナノインプリントリソグラフィー法を用いた場合におけるレジストパターン形成性の評価を行った。

[0308] [耐エッチング性]

上述の無機膜形成組成物（A）の＜評価＞の「耐エッチング性」と同様に操作して、上記無機膜の耐エッチング性の評価を行った。

[0309]

[表7]

	[A2]化合物		[B]有機溶媒		[C]水	[D]架橋促進剤		評価				
	種類	使用量 (質量部)	種類	使用量 (質量部)	使用量 (質量部)	種類	使用量 (質量部)	アルカリ水溶液 現像	有機溶媒 現像	ナノインプリント リングラファイア法	レジスト 下層膜	耐エッチング性 二酸化 シリコン膜
実施例16	A2-1	5.33	B-1	89.48	5.00	D-1	0.19	A	A	A	A	A
実施例17	A2-2	7.62	B-1/B-2	45.50/41.69	5.00	D-1	0.19	A	A	A	A	A
実施例18	A2-8	3.96	B-1/B-2	45.50/45.50	5.00	D-3	0.04	A	A	A	A	A
実施例19	A2-9	18.18	B-1/B-2	49.00/32.82	-	-	-	A	A	A	A	A
実施例20	A2-10	17.67	B-1/B-2	46.50/30.83	5.00	D-2	0.10	A	A	A	A	A
実施例21	A2-11	16.21	B-1/B-2	49.00/34.79	-	D-4	0.10	A	A	A	A	A
比較例3	A2-12	11.90	B-1	83.10	5.00	-	-	A	A	A	B	B

[0310] 表7に示される結果から明らかなように、当該無機膜形成組成物はエッチ

ング選択比に優れ、また当該無機膜形成組成物を用いた場合、形成されるレジストパターンはレジストパターン形成性に優れることがわかった。

産業上の利用可能性

[0311] 本発明のパターン形成方法は、無機膜を用いる多層レジストプロセスにおいて、レジスト膜現像時の無機膜からの金属溶出を大幅に抑制することができる。従って、当該パターン形成方法によれば、無機膜からの溶出金属に起因する現像不良等の発生の抑制及び溶出金属による装置の汚染の低減をすることができる。よって、本発明は、ますます微細化が進行する半導体装置製造等の加工分野において、好適に適用することができる。また、本発明は、レジストパターン形成性及びエッチング選択比に優れる多層レジストプロセス用無機膜形成組成物を提供することができる。当該無機膜形成組成物を用いた多層レジストプロセスにおいては、有機膜を薄膜化する場合においてもレジストパターンの消失、型崩れ、曲がり等を抑制でき忠実なパターン転写が可能となる。従って、本発明は、今後更に微細化が進行するとみられるLSIの製造、特に微細なコンタクトホール等の形成に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] (1) 被加工基板の上側に、無機膜を形成する工程、
 (2) 上記無機膜上に、保護膜を形成する工程、
 (3) 上記保護膜上に、レジストパターンを形成する工程、及び
 (4) 上記レジストパターンをマスクとしたエッチングにより、被加工基板にパターンを形成する工程
を有する多層レジストプロセスパターン形成方法。
- [請求項2] (0) 被加工基板上にレジスト下層膜を形成する工程、
をさらに有し、
 上記工程(1)において、無機膜を上記レジスト下層膜上に形成する請求項1に記載の多層レジストプロセスパターン形成方法。
- [請求項3] 上記工程(3)が、
 (3a) 上記保護膜上に、レジスト組成物を用いてレジスト膜を形成する工程、
 (3b) フォトマスクを介した放射線の照射により、上記レジスト膜を露光する工程、及び
 (3c) 上記露光されたレジスト膜の現像により、レジストパターンを形成する工程
を有する請求項1又は請求項2に記載の多層レジストプロセスパターン形成方法。
- [請求項4] 上記工程(3)において、レジストパターンをナノインプリントリソグラフィー法により形成する請求項1又は請求項2に記載の多層レジストプロセスパターン形成方法。
- [請求項5] 上記工程(1)において、上記無機膜を、
 [A] 加水分解性基を有する金属化合物、加水分解性基を有する金属化合物の加水分解物及び加水分解性基を有する金属化合物の加水分解縮合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物、並びに
 [B] 有機溶媒

を含有する組成物を用いて形成する請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の多層レジストプロセスパターン形成方法。

[請求項6] [A] 化合物の金属種が、第 3 族元素、第 4 族元素、第 5 族元素、第 6 族元素、第 1 2 族元素及び第 1 3 族元素からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属元素である請求項 5 に記載の多層レジストプロセスパターン形成方法。

[請求項7] 上記保護膜が、有機膜又はシリコン含有膜である請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載の多層レジストプロセスパターン形成方法。

[請求項8] 上記シリコン含有膜が、
 [a] ポリシロキサン、及び
 [b] 有機溶媒
を含有する組成物を用いて形成される請求項 7 に記載の多層レジストプロセスパターン形成方法。

[請求項9] 上記有機膜の炭素含有率が、45 質量%以上 70 質量%未満である請求項 7 に記載の多層レジストプロセスパターン形成方法。

[請求項10] 上記シリコン含有膜のケイ素含有率が、20 質量%以上である請求項 7 又は請求項 8 に記載の多層レジストプロセスパターン形成方法。

[請求項11] 上記保護膜の膜厚が、100 nm 以下である請求項 1 から請求項 10 のいずれか 1 項に記載の多層レジストプロセスパターン形成方法。

[請求項12] [A 1] 加水分解性基を有する金属化合物、加水分解性基を有する金属化合物の加水分解物及び加水分解性基を有する金属化合物の加水分解縮合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物、

 [B] 有機溶媒、並びに

 [D] 架橋促進剤

を含有する多層レジストプロセス用無機膜形成組成物であって、

 [A 1] 化合物が、第 6 族元素、第 1 2 族元素及び第 1 3 族元素からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属元素を含有し、かつ上

記第6族元素、第12族元素及び第13族元素からなる群より選択される少なくとも1種の金属元素の含有割合が、[A1]化合物に含まれる金属元素及び半金属元素の合計量に対し50モル%以上であることを特徴とする多層レジストプロセス用無機膜形成組成物。

[請求項13]

[A2]加水分解性基を有する金属錯体(I)、加水分解性基を有する金属錯体(I)の加水分解物及び加水分解性基を有する金属錯体(I)の加水分解縮合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物、並びに

[B]有機溶媒

を含有する多層レジストプロセス用無機膜形成組成物であって、

[A2]化合物が、第3族元素、第4族元素及び第5族元素からなる群より選択される少なくとも1種の金属元素を含有し、かつ上記第3族元素、第4族元素及び第5族元素からなる群より選択される少なくとも1種の金属元素の含有割合が、[A2]化合物に含まれる金属元素及び半金属元素の合計量に対し50モル%以上であることを特徴とする多層レジストプロセス用無機膜形成組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058270

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/11(2006.01) i, G03F7/26(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, G03F7/26

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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 Y	WO 2008/047715 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 24 April 2008 (24.04.2008), claims; paragraphs [0219] to [0226] & US 2010/0022089 A1 & EP 2085823 A1 & KR 10-2009-0082191 A & CN 101523292 A	1-3, 5, 7-11 4, 6
X Y	JP 2007-047580 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 22 February 2007 (22.02.2007), claims; paragraphs [0090] to [0098] (Family: none)	1-3, 7-11 4

☒ 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
01 June, 2012 (01.06.12)Date of mailing of the international search report
12 June, 2012 (12.06.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058270

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-272797 A (Toshiba Corp.), 05 October 2001 (05.10.2001), claims; paragraphs [0049] to [0084] & US 2001/0034131 A1 & TW 497167 B & CN 1319882 A	1, 3, 7-11 4
Y	WO 2010/087233 A1 (JSR Corp.), 05 August 2010 (05.08.2010), claims (Family: none)	4
Y	JP 2010-085893 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), claims & US 2010/0086872 A1 & US 8029974 B2 & EP 2172808 A1 & KR 10-2010-0038063 A	6
A	JP 2004-103872 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 02 April 2004 (02.04.2004), claims; paragraphs [0039] to [0047] (Family: none)	1
A	WO 2006/040956 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 20 April 2006 (20.04.2006), claims (Family: none)	6
A	JP 2001-166490 A (JSR Corp.), 22 June 2001 (22.06.2001), claims; paragraph [0034] (Family: none)	6
A	JP 2010-224554 A (Brewer Science, Inc.), 07 October 2010 (07.10.2010), claims; paragraphs [0041] to [0046] & JP 2005-537502 A & US 6740469 B2 & US 2003/0235786 A1 & EP 1516226 A & EP 2375288 A2 & WO 2004/001502 A1 & CN 1666146 A & AU 2003245596 A	6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058270

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

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

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

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

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

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

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

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

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-11

Remark on Protest

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058270

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

The search revealed that the invention of claim 1 is not novel since the invention is disclosed in the documents 1 and 2, and therefore, the invention of claim 1 does not have a special technical feature.

Consequently, three inventions (invention groups) each having a special technical feature indicated below are involved in claims.

Meanwhile, the inventions of claims 1-3, 5 and 7-11 having no special technical feature are classified into invention 1.

(Invention 1) the inventions of claims 1-11

(Invention 2) the invention of claim 12

(Invention 3) the invention of claim 13

Document 1: WO 2008/047715 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.),
24 April 2008 (24.04.2008)

Document 2: JP 2007-047580 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 22
February 2007 (22.02.2007)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/11, G03F7/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 Y	WO 2008/047715 A1（日産化学工業株式会社）2008.04.24, 【特許請求の範囲】、【0 2 1 9】－【0 2 2 6】 & US 2010/0022089 A1 & EP 2085823 A1 & KR 10-2009-0082191 A & CN 101523292 A	1-3, 5, 7-11 4, 6
X Y	JP 2007-047580 A（信越化学工業株式会社）2007.02.22, 【特許請求の範囲】、【0 0 9 0】－【0 0 9 8】 （ファミリーなし）	1-3, 7-11 4

☒ 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

0 1 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

倉持 俊輔

2 H

3 2 0 9

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

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
X Y	JP 2001-272797 A (株式会社東芝) 2001. 10. 05, 【特許請求の範囲】, 【0049】－【0084】 & US 2001/0034131 A1 & TW 497167 B & CN 1319882 A	1, 3, 7-11 4
Y	WO 2010/087233 A1 (J S R株式会社) 2010. 08. 05, 請求の範囲 (ファミリーなし)	4
Y	JP 2010-085893 A (信越化学工業株式会社) 2010. 04. 15, 【特許請求の範囲】 & US 2010/0086872 A1 & US 8029974 B2 & EP 2172808 A1 & KR 10-2010-0038063 A	6
A	JP 2004-103872 A (日立化成工業株式会社) 2004. 04. 02, 【特許請求の範囲】, 【0039】－【0047】 (ファミリーなし)	1
A	WO 2006/040956 A1 (日産化学工業株式会社) 2006. 04. 20, 請求の範囲 (ファミリーなし)	6
A	JP 2001-166490 A (ジェイエスアール株式会社) 2001. 06. 22, 【特許請求の範囲】, 【0034】 (ファミリーなし)	6
A	JP 2010-224554 A (ブルーワー サイエンス アイ エヌ シー) 2010. 10. 07, 【特許請求の範囲】, 【0041】－【0046】 & JP 2005-537502 A & US 6740469 B2 & US 2003/0235786 A1 & EP 1516226 A & EP 2375288 A2 & WO 2004/001502 A1 & CN 1666146 A & AU 2003245596 A	6

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

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

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

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

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

請求項 1 - 1 1

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

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

調査の結果、請求項 1 に係る発明は、文献 1，2 に開示されているから、新規でないことが明らかとなったため、請求項 1 に係る発明は、特別な技術的特徴を有しない。

したがって、請求の範囲には、以下の特別な技術的特徴を有する 3 の発明（群）が含まれる。

なお、特別な技術的特徴を有しない請求項 1－3，5，7－11 に係る発明は、発明 1 に区分する。

（発明 1）請求項 1－11 に係る発明

（発明 2）請求項 12 に係る発明

（発明 3）請求項 13 に係る発明

文献 1：WO 2008/047715 A1（日産化学工業株式会社）2008.04.24

文献 2：JP 2007-047580 A（信越化学工業株式会社）2007.02.22