

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5650086号  
(P5650086)

(45) 発行日 平成27年1月7日(2015.1.7)

(24) 登録日 平成26年11月21日(2014.11.21)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>G03F</b>	<b>7/11</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/11	503
<b>G03F</b>	<b>7/26</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/26	511
<b>H01L</b>	<b>21/027</b>	<b>(2006.01)</b>	H01L	21/30	502R
<b>C08G</b>	<b>79/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C08G	79/00	

請求項の数 11 (全 49 頁)

(21) 出願番号 特願2011-220708 (P2011-220708)  
 (22) 出願日 平成23年10月5日 (2011.10.5)  
 (65) 公開番号 特開2013-33187 (P2013-33187A)  
 (43) 公開日 平成25年2月14日 (2013.2.14)  
 審査請求日 平成25年11月25日 (2013.11.25)  
 (31) 優先権主張番号 特願2011-142657 (P2011-142657)  
 (32) 優先日 平成23年6月28日 (2011.6.28)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000002060  
 信越化学工業株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
 (74) 代理人 100102532  
 弁理士 好宮 幹夫  
 (72) 発明者 荻原 勤  
 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信  
 越化学工業株式会社 新機能材料技術研究  
 所内  
 (72) 発明者 上田 貴史  
 新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信  
 越化学工業株式会社 新機能材料技術研究  
 所内

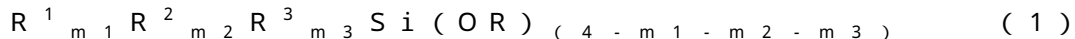
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト下層膜形成用組成物、及びパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 少なくとも、下記一般式(1)で表される1種以上の加水分解性ケイ素化合物と下記一般式(2)で表される1種以上の加水分解性化合物とを含有する混合物を加水分解縮合することにより得られるケイ素含有化合物、及び

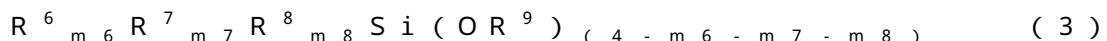


(式中、Rは炭素数1~6の炭化水素基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>のうち、少なくとも一つが酸により外れる酸不安定基で置換された水酸基またはカルボキシル基を有する有機基であり、他方が水素原子又は炭素数1~30の1価の有機基である。また、m<sub>1</sub>、m<sub>2</sub>、m<sub>3</sub>は0又は1であり、1 ≤ m<sub>1</sub> + m<sub>2</sub> + m<sub>3</sub> ≤ 3である。)



(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は炭素数1~30の有機基であり、m<sub>4</sub> + m<sub>5</sub>はUの種類により決まる価数と同数であり、m<sub>4</sub>、m<sub>5</sub>は0以上の整数、Uは周期律表のIII族、IV族、又はV族の元素で炭素及びケイ素を除くものである。)

(B) 少なくとも、下記一般式(3)で表される1種以上の加水分解性ケイ素化合物と下記一般式(4)で表される1種以上の加水分解性ケイ素化合物とを含有する混合物を加水分解縮合することにより得られるケイ素含有化合物、



(式中、R<sup>9</sup>は炭素数1~6のアルキル基であり、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>はそれぞれ水素原子、又は炭素数1~30の1価の有機基であり、m<sub>6</sub>、m<sub>7</sub>、m<sub>8</sub>は0又は1であり、1

$m_6 + m_7 + m_8 = 3$  である。) )



(式中、 $\text{R}^{10}$  は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。)

を含み、前記 (A) 成分と前記 (B) 成分の質量比が  $(B) / (A) = 1$  であることを特徴とするケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物。

【請求項 2】

前記 (B) 成分の中の前記一般式 (3) 及び前記一般式 (4) に由来する構成単位のうち、前記一般式 (4) に由来する構成単位のモル比が 50 モル% 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物。

【請求項 3】

前記一般式 (2) の U が、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、イットリウム、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ビスマス、スズ、リン、バナジウム、ヒ素、アンチモン、ニオブ、及びタンタルのいずれかであることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物。

【請求項 4】

被加工体上に塗布型有機下層膜材料を用いて有機下層膜を形成し、該有機下層膜の上に請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いてケイ素含有レジスト下層膜を形成し、該ケイ素含有レジスト下層膜上に化学増幅型レジスト組成物を用いてフォトレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で前記フォトレジスト膜を露光し、アルカリ現像液を用いて前記フォトレジスト膜の露光部を溶解させることによりポジ型パターンを形成し、該ポジ型パターンが形成されたフォトレジスト膜をマスクにして前記ケイ素含有レジスト下層膜にドライエッチングでパターン転写し、該パターンが転写された前記ケイ素含有レジスト下層膜をマスクにして前記有機下層膜をドライエッチングでパターン転写し、さらに該パターンが転写された有機下層膜をマスクにして前記被加工体にドライエッチングでパターンを転写することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 5】

被加工体上に炭素を主成分とする有機ハードマスクを CVD 法で形成し、該有機ハードマスクの上に請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いてケイ素含有レジスト下層膜を形成し、該ケイ素含有レジスト下層膜上に化学増幅型レジスト組成物を用いてフォトレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で前記フォトレジスト膜を露光し、アルカリ現像液を用いて前記フォトレジスト膜の露光部を溶解させることによりポジ型パターンを形成し、該ポジ型パターンが形成されたフォトレジスト膜をマスクにして前記ケイ素含有レジスト下層膜にドライエッチングでパターン転写し、該パターンが転写されたケイ素含有レジスト下層膜をマスクにして前記有機ハードマスクをドライエッチングでパターン転写し、さらに該パターンが転写された有機ハードマスクをマスクにして前記被加工体にドライエッチングでパターンを転写することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 6】

前記フォトレジスト膜の露光において、前記露光されたフォトレジスト膜の未露光部に対応する前記ケイ素含有レジスト下層膜の部分の接触角の変化が、露光前と比較して 10 度以下であることを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 に記載のパターン形成方法。

【請求項 7】

被加工体上に塗布型有機下層膜材料を用いて有機下層膜を形成し、該有機下層膜の上に請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いてケイ素含有レジスト下層膜を形成し、該ケイ素含有レジスト下層膜上に化学増幅型レジスト組成物を用いてフォトレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で前記フォトレジスト膜を露光し、有機溶剤の現像液を用いて前記フォトレジスト膜の未露光部を溶解させることによりネガ型パターンを形成し、該ネガ型パターンが形成されたフォトレジスト膜をマスクにして前記ケイ素含有レジスト下層膜にドライエッチングでパターン

10

20

30

40

50

転写し、該パターンが転写されたケイ素含有レジスト下層膜をマスクにして前記有機下層膜をドライエッチングでパターン転写し、さらに該パターンが転写された有機下層膜をマスクにして前記被加工体にドライエッチングでパターンを転写することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 8】

被加工体上に炭素を主成分とする有機ハードマスクをCVD法で形成し、該有機ハードマスクの上に請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いてケイ素含有レジスト下層膜を形成し、該ケイ素含有レジスト下層膜上に化学増幅型レジスト組成物を用いてフォトレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で前記フォトレジスト膜を露光し、有機溶剤の現像液を用いて前記フォトレジスト膜の未露光部を溶解させることによりネガ型パターンを形成し、該ネガ型パターンが形成されたフォトレジスト膜をマスクにして前記ケイ素含有レジスト下層膜にドライエッチングでパターン転写し、該パターンが転写されたケイ素含有レジスト下層膜をマスクにして前記有機ハードマスクをドライエッチングでパターン転写し、さらに該パターンが転写された前記有機ハードマスクをマスクにして被加工体にドライエッチングでパターンを転写することを特徴とするパターン形成方法。

10

【請求項 9】

前記フォトレジスト膜の露光において、前記露光されたフォトレジスト膜の露光部に対応する前記ケイ素含有レジスト下層膜の部分の露光後の接触角が、露光前と比較して 10 度以上低下することを特徴とする請求項 7 又は請求項 8 に記載のパターン形成方法。

20

【請求項 10】

前記被加工体が、半導体装置基板、又は、該半導体装置基板に被加工層として金属膜、金属炭化膜、金属酸化膜、金属窒化膜、金属酸化炭化膜、及び金属酸化窒化膜のいずれかを成膜したものであることを特徴とする請求項 4 乃至請求項 9 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【請求項 11】

前記被加工体を構成する金属がケイ素、チタン、タングステン、ハフニウム、ジルコニウム、クロム、ゲルマニウム、銅、アルミニウム、鉄またはこれらの合金であることを特徴とする請求項 4 乃至請求項 10 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物、及びこれを用いたパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

レジストパターン形成の際に使用する露光光として、1980年代には水銀灯のg線(436nm)もしくはi線(365nm)を光源とする露光光が広く用いられた。更なる微細化のための手段として、露光波長を短波長化する方法が有効とされ、1990年代の64Mビット(加工寸法が0.25μm以下)DRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)以降の量産プロセスには、露光光源としてi線(365nm)に代わって短波長のKrFエキシマレーザー(248nm)が利用された。しかし、更に微細な加工技術(加工寸法が0.2μm以下)を必要とする集積度256M及び1G以上のDRAMの製造には、より短波長の光源が必要とされ、10年ほど前からArFエキシマレーザー(193nm)を用いたフォトグラフィーが本格的に検討されてきた。当初ArFリソグラフィーは180nmノードのデバイス作製から適用されるはずであったが、KrFエキシマリソグラフィーは130nmノードデバイス量産まで延命され、ArFリソグラフィーの本格適用は90nmノードからである。更に、NAを0.9にまで高めたレンズと組み合わせることで65nmノードデバイスの量産が行われている。次の45nmノードデバイスには露光波長の短波長化が推し進められ、波長157nmのF<sub>2</sub>リソグラフィーが候補

40

50

に挙げた。しかしながら、投影レンズに高価なCaF<sub>2</sub>単結晶を大量に用いることによるスキャナーのコストアップ、ソフトペリクルの耐久性が極めて低いためのハードペリクル導入に伴う光学系の変更、レジスト膜のエッチング耐性低下等の種々問題により、F<sub>2</sub>リソグラフィーの開発が中止され、ArF液浸リソグラフィーが導入された。

【0003】

ArF液浸リソグラフィーにおいては、投影レンズとウエハーの間に屈折率1.44の水がパーシャルフィル方式によって挿入され、これによって高速スキャンが可能となり、NA1.3級のレンズによって45nmノードデバイスの量産が行われている。

【0004】

32nmノードのリソグラフィー技術としては、波長13.5nmの真空紫外光(EUV)リソグラフィーが候補に挙げられている。EUVリソグラフィーの問題点としてはレーザーの高出力化、レジスト膜の高感度化、高解像度化、低ラインエッジラフネス(LER)化、無欠陥MoSi積層マスク、反射ミラーの低収差化等が挙げられ、克服すべき問題が山積している。

【0005】

32nmノードのもう一つの候補の高屈折率液浸リソグラフィーは、高屈折率レンズ候補であるLUAの透過率が低いことと、液体の屈折率が目標の1.8に届かなかったことによって開発が中止された。

【0006】

以上のように、汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。そこで、近年、従来のアルカリ現像によるポジトーンによるパターン形成では達成できない非常に微細なホールパターンを、有機溶剤現像によるネガティブトーンによってパターン形成する有機溶剤現像が再び脚光を浴びている。これは、解像性の高いポジ型レジスト組成物を用いて有機溶剤現像によりネガパターンを形成するプロセスである。更に、アルカリ現像と有機溶剤現像の2回の現像を組み合わせることにより、2倍の解像力を得る検討も進められている。

【0007】

このような有機溶剤によるネガティブトーン現像用のArFレジスト組成物としては、従来型のポジ型ArFレジスト組成物を用いることができ、例えば特許文献1~3にパターン形成方法が示されている。

【0008】

このようにして形成されたネガティブトーンのパターンを基板に転写する方法の一つとして、多層レジスト法がある。この方法は、フォトリソ膜、即ちレジスト上層膜とエッチング選択性が異なる中間膜、例えばケイ素含有レジスト下層膜をレジスト上層膜と被加工体の間に介在させ、レジスト上層膜にパターンを得た後、上層レジストパターンをドライエッチングマスクとして、ドライエッチングによりレジスト下層膜にパターンを転写し、更にレジスト下層膜をドライエッチングマスクとして、ドライエッチングにより被加工体にパターンを転写する方法である。

【0009】

この様な多層レジスト法で使用されるケイ素含有レジスト下層膜としては、CVDによるケイ素含有無機膜、例えばSiO<sub>2</sub>膜(例えば、特許文献4等)やSiON膜(例えば、特許文献5等)、回転塗布により膜を得られるものとしては、SOG(スピンオンガラス)膜(例えば、特許文献6等)や架橋性シルセスキオキサン膜(例えば、特許文献7等)等が使用されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2008-281974号公報

【特許文献2】特開2008-281980号公報

【特許文献3】特開2009-53657号公報

10

20

30

40

50

【特許文献4】特開平7-183194号公報

【特許文献5】特開平7-181688号公報

【特許文献6】特開2007-302873号公報

【特許文献7】特表2005-520354号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

アルカリ現像液に溶解しない疎水性化合物からなるレジストパターンが形成されるポジ現像（アルカリ現像）と異なり、ネガ現像（有機溶剤現像）では脱保護反応によって酸性のカルボキシル基などを高濃度で有する親水性有機化合物からなるレジストパターンが形成されるため、従来のアルカリ現像用レジスト下層膜ではフォトレジストの性能を十分に発揮出来ない。

10

【0012】

一方、ネガ現像で使用されるレジスト下層膜とポジ現像で使用されるレジスト下層膜が異なると、それぞれに専用の配管設備が必要となるため、経済的に不合理である。

【0013】

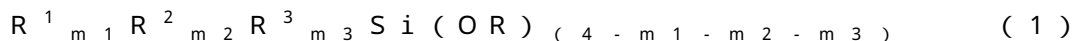
本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、ネガ現像において得られる親水性有機化合物で形成されるレジストパターンに適用できるだけでなく、従来のポジ現像で得られる疎水性化合物からなるレジストパターンにも適用できるケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物、及びそれを用いたパターン形成方法を提供することを目的とするものである。

20

【課題を解決するための手段】

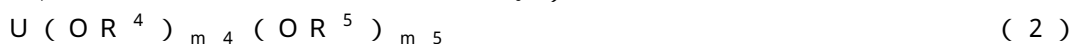
【0014】

即ち本発明は、(A)成分として、少なくとも、下記一般式(1)で表される1種以上の加水分解性ケイ素化合物と下記一般式(2)で表される1種以上の加水分解性化合物とを含有する混合物を加水分解縮合することにより得られるケイ素含有化合物、及び



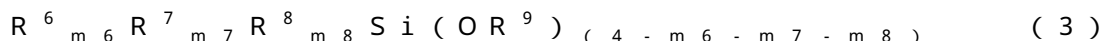
(式中、Rは炭素数1~6の炭化水素基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>のうち、少なくとも一つが酸不安定基で置換された水酸基またはカルボキシル基を有する有機基であり、他方が水素原子又は炭素数1~30の1価の有機基である。また、m<sub>1</sub>、m<sub>2</sub>、m<sub>3</sub>は0又は1であり、1 ≤ m<sub>1</sub> + m<sub>2</sub> + m<sub>3</sub> ≤ 3である。)

30



(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は炭素数1~30の有機基であり、m<sub>4</sub> + m<sub>5</sub>はUの種類により決まる価数と同数であり、m<sub>4</sub>、m<sub>5</sub>は0以上の整数、Uは周期律表のIII族、IV族、又はV族の元素で炭素及びケイ素を除くものである。)

(B)成分として、少なくとも、下記一般式(3)で表される1種以上の加水分解性ケイ素化合物と下記一般式(4)で表される1種以上の加水分解性ケイ素化合物とを含有する混合物を加水分解縮合することにより得られるケイ素含有化合物、



(式中、R<sup>9</sup>は炭素数1~6のアルキル基であり、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>はそれぞれ水素原子、又は炭素数1~30の1価の有機基であり、m<sub>6</sub>、m<sub>7</sub>、m<sub>8</sub>は0又は1であり、1 ≤ m<sub>6</sub> + m<sub>7</sub> + m<sub>8</sub> ≤ 3である。)

40



(式中、R<sup>10</sup>は炭素数1~6のアルキル基である。)

を含むことを特徴とするケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を提供する。

【0015】

ポジ現像では、露光後に得られるレジストパターンの接触角とレジスト下層膜の接触角を合わせることにより、レジストパターンの密着性向上やラフネスの低減に効果があることが経験的に知られている。しかしながら、ネガ現像で得られるネガ型パターンでは、露光前のフォトレジスト膜と露光後のレジストパターンの膜質を比較すると、露光後のレジ

50

ストパターンは露光で発生した酸により酸不安定基が外れカルボキシル基やフェノール水酸基などの親水性基の量が多くなり、レジストパターンの接触角が露光前より親水性側、即ちより低い方向に変化している。そのため、露光前のフォトレジスト膜の接触角に合わせた従来のポジ型用のレジスト下層膜ではネガ型パターンとの接触角に乖離が生じ、パターンの倒れやラフネスに影響が発生することが判明した。即ち、フォトレジスト膜の露光部に対応するレジスト下層膜の部分においてはフォトレジストのネガ型パターンとの接触角が近似し、未露光部に対応する部分においてはフォトレジストのポジ型パターンとの接触角に近似させると、ネガ、ポジいずれの現像プロセスにおいても適用可能なレジスト下層膜を得ることができる。そのため、上記のようなケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物であれば、どちらのプロセスにおいてもフォトレジストパターンとの密着性が向上し、細線パターンにおいてもパターンの倒れが発生しないレジスト下層膜を与えるケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物となる。

10

【0016】

また、前記(A)成分と前記(B)成分の質量比が(B)/(A) 1であることが好ましい。

【0017】

さらに、前記(B)成分中の一般式(3)及び一般式(4)に由来する構成単位のうち、一般式(4)に由来する構成単位のマール比が50マール%以上であることが好ましい。

【0018】

このように、本発明で使用される(A)成分と(B)成分のケイ素含有化合物について、適切な質量比で、適切な化合物を使用することにより、良好な保存安定性と良好な密着性を有するだけでなく、ネガ現像でもポジ現像でもパターンニング性能変化のないレジスト下層膜を形成可能な組成物を得ることができる。

20

【0019】

また、前記一般式(2)のUが、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、イットリウム、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ビスマス、スズ、リン、バナジウム、ヒ素、アンチモン、ニオブ、及びタンタルのいずれかであることが好ましい。

【0020】

このように、上記の元素を導入することにより、フォトレジストとレジスト下層膜とのエッチング選択比を最適化することが可能になり、ドライエッチング加工時の寸法安定性に優れたレジスト下層膜を形成可能な組成物を得ることができる。

30

【0021】

また、本発明では、被加工体上に塗布型有機下層膜材料を用いて有機下層膜を形成し、該有機下層膜の上に前記ケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いてケイ素含有レジスト下層膜を形成し、該ケイ素含有レジスト下層膜上に化学増幅型レジスト組成物を用いてフォトレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で前記フォトレジスト膜を露光し、アルカリ現像液を用いて前記フォトレジスト膜の露光部を溶解させることによりポジ型パターンを形成し、該ポジ型パターンが形成されたフォトレジスト膜をマスクにして前記ケイ素含有レジスト下層膜にドライエッチングでパターン転写し、該パターンが転写された前記ケイ素含有レジスト下層膜をマスクにして前記有機下層膜をドライエッチングでパターン転写し、さらに該パターンが転写された有機下層膜をマスクにして前記被加工体にドライエッチングでパターンを転写することを特徴とするパターン形成方法を提供することができる。

40

【0022】

さらに、本発明では、被加工体上に炭素を主成分とする有機ハードマスクをCVD法で形成し、該有機ハードマスクの上に上記ケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いてケイ素含有レジスト下層膜を形成し、該ケイ素含有レジスト下層膜上に化学増幅型レジスト組成物を用いてフォトレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で前記フォトレジスト膜を露光し、アルカリ現像液を用いて前記フォトレジスト膜の露光部を溶解させることによりポジ型パターンを形成し、該ポジ型パターンが形成されたフォトレジスト膜

50

をマスクにして前記ケイ素含有レジスト下層膜にドライエッチングでパターン転写し、該パターンが転写されたケイ素含有レジスト下層膜をマスクにして前記有機ハードマスクをドライエッチングでパターン転写し、さらに該パターンが転写された有機ハードマスクをマスクにして前記被加工体にドライエッチングでパターンを転写することを特徴とするパターン形成方法を提供することができる。

【0023】

本発明のレジスト下層膜形成用組成物を使用してポジ現像でパターンを形成すると、上記のように、CVD膜や有機下層膜の組み合わせを最適化することで、サイズ変換差を生じさせることなくフォトリソで形成されたパターンを基板上に形成できる。

【0024】

また、前記フォトリソ膜の露光において、前記露光されたフォトリソ膜の未露光部に対応する前記ケイ素含有レジスト下層膜の部分の接触角の変化が、露光前と比較して10度以下であることが好ましい。

【0025】

このような接触角の変化量であれば、露光されたフォトリソ膜の未露光部と、これに対応するケイ素含有レジスト下層膜の部分との接触角の差が10度以下となり、ポジ現像において密着性が良好となるため、微細なパターンを形成することができる。

【0026】

さらに、本発明では、被加工体上に塗布型有機下層膜材料を用いて有機下層膜を形成し、該有機下層膜の上に上記ケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いてケイ素含有レジスト下層膜を形成し、該ケイ素含有レジスト下層膜上に化学増幅型レジスト組成物を用いてフォトリソ膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で前記フォトリソ膜を露光し、有機溶剤の現像液を用いて前記フォトリソ膜の未露光部を溶解させることによりネガ型パターンを形成し、該ネガ型パターンが形成されたフォトリソ膜をマスクにして前記ケイ素含有レジスト下層膜にドライエッチングでパターン転写し、該パターンが転写されたケイ素含有レジスト下層膜をマスクにして前記有機下層膜をドライエッチングでパターン転写し、さらに該パターンが転写された有機下層膜をマスクにして前記被加工体にドライエッチングでパターンを転写することを特徴とするパターン形成方法を提供する。

【0027】

また、本発明では、被加工体上に炭素を主成分とする有機ハードマスクをCVD法で形成し、該有機ハードマスクの上に上記ケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いてケイ素含有レジスト下層膜を形成し、該ケイ素含有レジスト下層膜上に化学増幅型レジスト組成物を用いてフォトリソ膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で前記フォトリソ膜を露光し、有機溶剤の現像液を用いて前記フォトリソ膜の未露光部を溶解させることによりネガ型パターンを形成し、該ネガ型パターンが形成されたフォトリソ膜をマスクにして前記ケイ素含有レジスト下層膜にドライエッチングでパターン転写し、該パターンが転写されたケイ素含有レジスト下層膜をマスクにして前記有機ハードマスクをドライエッチングでパターン転写し、さらに該パターンが転写された前記有機ハードマスクをマスクにして被加工体にドライエッチングでパターンを転写することを特徴とするパターン形成方法を提供する。

【0028】

本発明のレジスト下層膜形成用組成物を使用してネガ型パターンを形成すると、上記のように、CVD膜や有機下層膜の組み合わせを最適化することで、サイズ変換差を生じさせることなくフォトリソで形成されたパターンを基板上に形成できる。

【0029】

さらに、前記フォトリソ膜の露光において、前記露光されたフォトリソ膜の露光部に対応する前記ケイ素含有レジスト下層膜の部分の露光後の接触角が、露光前と比較して10度以上低下することが好ましい。

【0030】

露光後のレジストパターンは接触角が露光前より親水性側、即ちより低い方向に変化しているため、露光されたフォトレジスト膜の露光部に対応するケイ素含有レジスト下層膜の部分の接触角が露光前に比べて10度以上低下すると、ネガ現像後のレジストパターンとの接触角の差が小さくなり、密着性が向上しパターン倒れが防止され、微細なパターンを形成することができる。

【0031】

また、前記ネガ型及びポジ型パターン形成方法において、前記被加工体が、半導体装置基板、又は、該半導体装置基板に被加工層として金属膜、金属炭化膜、金属酸化膜、金属窒化膜、金属酸化炭化膜、及び金属酸化窒化膜のいずれかを成膜したものであることが好ましい。

10

【0032】

さらに、前記ネガ型及びポジ型パターン形成方法において、前記被加工体を構成する金属がケイ素、チタン、タングステン、ハフニウム、ジルコニウム、クロム、ゲルマニウム、銅、アルミニウム、鉄またはこれらの合金であることが好ましい。

【0033】

本発明のパターン形成方法を用いると、上記のような被加工体を加工してパターンを形成することができる。

【発明の効果】

【0034】

本発明のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いて形成されたレジスト下層膜を使用すると、ポジ現像（アルカリ現像）においても、ネガ現像（有機溶剤現像）においてもレジスト下層膜との密着性が良好でパターン倒れが発生せず、表面ラフネスも良好なレジストパターンの形成が可能である。さらに、当該レジスト下層膜は、有機材料との間で高いエッチング選択性が得られることから、形成されたフォトレジストパターンを、ケイ素含有レジスト下層膜、有機下層膜またはCVD有機ハードマスクへと順にドライエッチングプロセスを用いて転写可能である。特に、微細化が進んでいる近年の半導体装置製造プロセスでは、現像後のパターンの倒れを防止するためフォトレジスト膜の膜厚を薄くする傾向にあり、それによりレジスト下層膜へのパターン転写が困難になってきている。しかし、本発明のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いると薄いフォトレジスト膜をエッチングマスクとして使用しても、ドライエッチング中のフォトレジストパターンの変形を抑え、このパターンを基板に高い精度で転写することができる。

20

30

【0035】

また、実際の半導体装置製造工程において、すべてのパターン形成工程がポジ現像からネガ現像に置き換えられるわけではなく、ごく一部の超微細な工程が置き換わるのであって、従来のポジ現像工程もそのまま残ると考えられる。その際、ネガ型専用レジスト下層膜、ポジ型専用下層膜と専用化すると装置的にも組成物の品質管理においても煩雑になる。そこで、本発明のようにポジ型、ネガ型両方の工程において適用可能なレジスト下層膜材料であれば、装置的にも品質管理的にも合理的な運用が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】本発明のパターン形成方法を示すフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0037】

従来、ポジ型フォトレジストでは、露光前のフォトレジスト膜の膜質と露光後のアルカリ現像で形成されたパターン（以後、ポジ型パターンと呼ぶ）の膜質は同じ膜質である。そこで、ポジ型パターンとレジスト下層膜との密着性を向上させるために、フォトレジストとレジスト下層膜の純水に対する接触角（以後、接触角と呼ぶ）を近似させることで、ポジ型パターンとレジスト下層膜との密着性向上やラフネスの低減に効果があった。

【0038】

しかしながら、ネガ現像で得られるパターン（以後、ネガ型パターンと呼ぶ）では、露

40

50

光前のフォトリソ膜と露光後のネガ型パターンの膜質を比較すると、ネガ型パターンは露光で発生した酸により酸不安定基が外れ、カルボキシル基やフェノール性水酸基などの親水性基の量が多くなることにより、接触角が露光前のフォトリソ膜より親水性側、即ちより低い方向に変化している。そのため、上述したネガ現像とポジ現像を両方用いるパターン形成方法において、露光前のフォトリソ膜の接触角に接触角を合わせた従来のポジ型用のレジスト下層膜をそのまま使用したのでは、露光後のネガ型パターンとの接触角に乖離が生じ、ネガ型パターンの倒れやラフネスに影響が発生することが判明した。

#### 【 0 0 3 9 】

そこで本発明者らは、ポジ型パターンは未露光部のフォトリソ膜であり、ネガ型パターンは露光部のフォトリソ膜であることを利用して、露光前は未露光部のフォトリソ膜と純水との接触角に近似した接触角を有し、露光部においては、露光後のフォトリソ膜の接触角に近似した接触角を有することができれば、いずれのプロセスにおいても最適な表面状態をもつレジスト下層膜となることを見出した。そこで、露光部においてのみ接触角が低下するケイ素含有レジスト下層膜材料について鋭意検討したところ、酸不安定基を持つポリマーとそれを持たないポリマーを適切な量比で配合することにより、露光部においてのみ接触角の低下するケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

#### 【 0 0 4 0 】

更に、フォトリソ膜の露光部に対応するレジスト下層膜の部分の接触角を変化させる原動力となる有機基を含むレジスト下層膜中の構成元素を制御することにより、フォトリソ膜とのエッチング選択比を最適化することが可能になり、エッチング性能とパターンニング性能を両立することが可能となった。

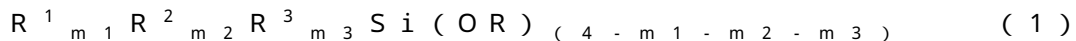
#### 【 0 0 4 1 】

本発明のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物では、(A)成分として酸不安定基で置換された水酸基またはカルボキシル基を含有するケイ素含有化合物と(B)成分としてフォトリソ膜とのエッチング選択性に優れたケイ素含有化合物を混合することにより、(A)成分をレジスト下層膜表面に偏在させ、ポジ現像時とネガ現像時にそれぞれ最適な表面接触角を発現させることができる。以下詳細に説明する。

#### 【 0 0 4 2 】

##### 〔 ( A ) 成分 〕

本発明のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物では、(A)成分として、少なくとも、下記一般式(1)で表される1種以上の加水分解性ケイ素化合物と下記一般式(2)で表される1種以上の加水分解性化合物とを含有する混合物を加水分解縮合することにより得られるケイ素含有化合物を含む。



(式中、Rは炭素数1~6の炭化水素基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>のうち、少なくとも一つが酸不安定基で置換された水酸基またはカルボキシル基を有する有機基であり、他方が水素原子又は炭素数1~30の1価の有機基である。また、m<sub>1</sub>、m<sub>2</sub>、m<sub>3</sub>は0又は1であり、1 ≤ m<sub>1</sub> + m<sub>2</sub> + m<sub>3</sub> ≤ 3である。)



(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>は炭素数1~30の有機基であり、m<sub>4</sub> + m<sub>5</sub>はUの種類により決まる価数と同数であり、m<sub>4</sub>、m<sub>5</sub>は0以上の整数、Uは周期律表のIII族、IV族、又はV族の元素で炭素及びケイ素を除くものである。)

#### 【 0 0 4 3 】

(A)成分の原料として使用される一般式(1)で示される加水分解性ケイ素化合物としては、下記構造で表されたケイ素上に加水分解性基として、2個または3個のメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基またはブトキシ基等を含んでいるものを使用できる。

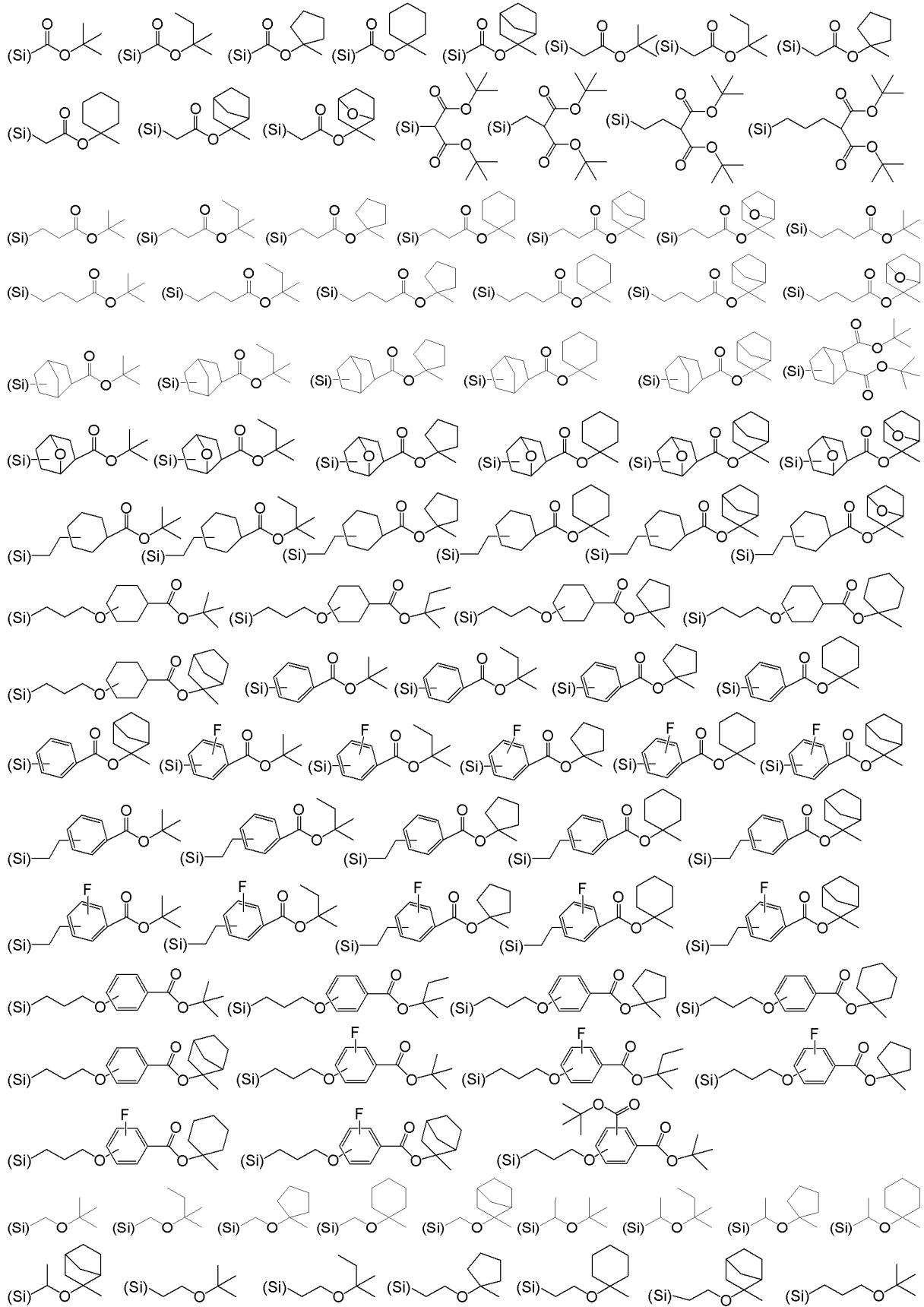
10

20

30

40

【化 1】



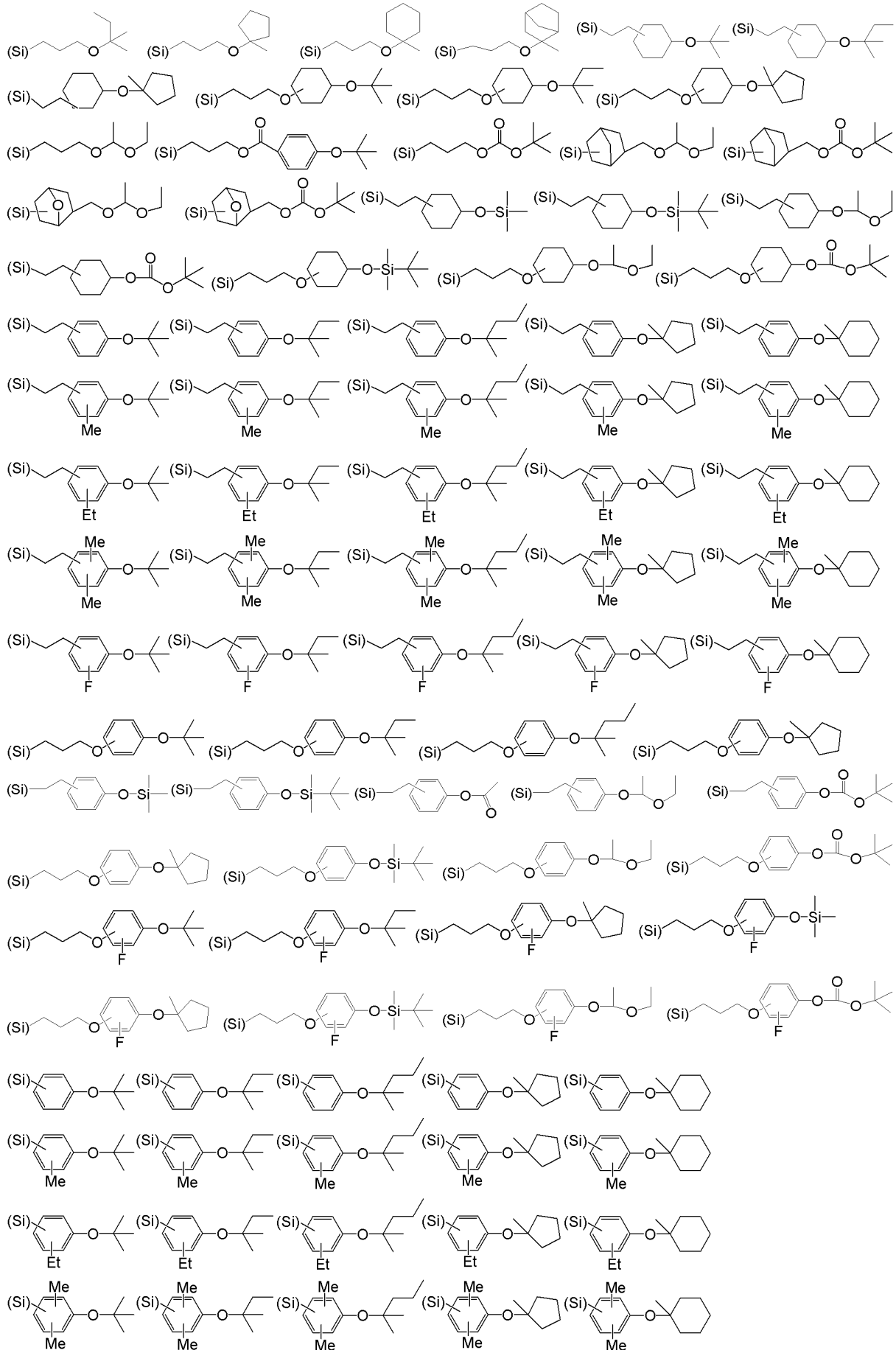
10

20

30

40

【化 2】



10

20

30

40



化合物として、ボロンメトキシド、ボロンエトキシド、ボロンプロポキシド、ボロンブトキシド、ボロンアミロキシド、ボロンヘキシロキシド、ボロンシクロペンタキシド、ボロンシクロヘキシロキシド、ボロンアリロキシド、ボロンフェノキシド、ボロンメトキシエトキシド、ホウ酸、酸化ホウ素などをモノマーとして例示できる。

【0045】

Uがアルミニウムの場合、一般式(2)で示される加水分解性化合物として、アルミニウムメトキシド、アルミニウムエトキシド、アルミニウムプロポキシド、アルミニウムブトキシド、アルミニウムアミロキシド、アルミニウムヘキシロキシド、アルミニウムシクロペンタキシド、アルミニウムシクロヘキシロキシド、アルミニウムアリロキシド、アルミニウムフェノキシド、アルミニウムメトキシエトキシド、アルミニウムエトキシエトキシド、アルミニウムジプロポキシエチルアセトアセテート、アルミニウムジブトキシエチルアセトアセテート、アルミニウムプロポキシビスエチルアセトアセテート、アルミニウムブトキシビスエチルアセトアセテート、アルミニウム2,4-ペンタンジオネート、アルミニウム2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネートなどをモノマーとして例示できる。

10

【0046】

Uがガリウムの場合、一般式(2)で示される加水分解性化合物として、ガリウムメトキシド、ガリウムエトキシド、ガリウムプロポキシド、ガリウムブトキシド、ガリウムアミロキシド、ガリウムヘキシロキシド、ガリウムシクロペンタキシド、ガリウムシクロヘキシロキシド、ガリウムアリロキシド、ガリウムフェノキシド、ガリウムメトキシエトキシド、ガリウムエトキシエトキシド、ガリウムジプロポキシエチルアセトアセテート、ガリウムジブトキシエチルアセトアセテート、ガリウムプロポキシビスエチルアセトアセテート、ガリウムブトキシビスエチルアセトアセテート、ガリウム2,4-ペンタンジオネート、ガリウム2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネートなどをモノマーとして例示できる。

20

【0047】

Uがイットリウムの場合、一般式(2)で示される加水分解性化合物として、イットリウムメトキシド、イットリウムエトキシド、イットリウムプロポキシド、イットリウムブトキシド、イットリウムアミロキシド、イットリウムヘキシロキシド、イットリウムシクロペンタキシド、イットリウムシクロヘキシロキシド、イットリウムアリロキシド、イットリウムフェノキシド、イットリウムメトキシエトキシド、イットリウムエトキシエトキシド、イットリウムジプロポキシエチルアセトアセテート、イットリウムジブトキシエチルアセトアセテート、イットリウムプロポキシビスエチルアセトアセテート、イットリウムブトキシビスエチルアセトアセテート、イットリウム2,4-ペンタンジオネート、イットリウム2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネートなどをモノマーとして例示できる。

30

【0048】

Uがゲルマニウムの場合、一般式(2)で示される加水分解性化合物として、ゲルマニウムメトキシド、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムプロポキシド、ゲルマニウムブトキシド、ゲルマニウムアミロキシド、ゲルマニウムヘキシロキシド、ゲルマニウムシクロペンタキシド、ゲルマニウムシクロヘキシロキシド、ゲルマニウムアリロキシド、ゲルマニウムフェノキシド、ゲルマニウムメトキシエトキシド、ゲルマニウムエトキシエトキシドなどをモノマーとして例示できる。

40

【0049】

Uがチタンの場合、一般式(2)で示される加水分解性化合物として、チタンメトキシド、チタンエトキシド、チタンプロポキシド、チタンブトキシド、チタンアミロキシド、チタンヘキシロキシド、チタンシクロペンタキシド、チタンシクロヘキシロキシド、チタンアリロキシド、チタンフェノキシド、チタンメトキシエトキシド、チタンエトキシエトキシド、チタンジプロポキシビスエチルアセトアセテート、チタンジブトキシビスエチルアセトアセテート、チタンジプロポキシビス2,4-ペンタンジオネート、チタンジブト

50

キシビス 2, 4 - ペンタンジオネートなどをモノマーとして例示できる。

【 0 0 5 0 】

U がハフニウムの場合、一般式 ( 2 ) で示される加水分解性化合物として、ハフニウムメトキシド、ハフニウムエトキシド、ハフニウムプロポキシド、ハフニウムブトキシド、ハフニウムアミロキシド、ハフニウムヘキシロキシド、ハフニウムシクロペントキシド、ハフニウムシクロヘキシロキシド、ハフニウムアリロキシド、ハフニウムフェノキシド、ハフニウムメトキシエトキシド、ハフニウムエトキシエトキシド、ハフニウムジプロポキシビスエチルアセトアセテート、ハフニウムジブトキシビスエチルアセトアセテート、ハフニウムジプロポキシビス 2, 4 - ペンタンジオネート、ハフニウムジブトキシビス 2, 4 - ペンタンジオネートなどをモノマーとして例示できる。

10

【 0 0 5 1 】

U がスズの場合、一般式 ( 2 ) で示される加水分解性化合物として、メトキシスズ、エトキシスズ、プロポキシスズ、ブトキシスズ、フェノキシスズ、メトキシエトキシスズ、エトキシエトキシスズ、スズ 2, 4 - ペンタンジオネート、スズ 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプタンジオネートなどをモノマーとして例示できる。

【 0 0 5 2 】

U がヒ素の場合、一般式 ( 2 ) で示される加水分解性化合物として、メトキシヒ素、エトキシヒ素、プロポキシヒ素、ブトキシヒ素、フェノキシヒ素などをモノマーとして例示できる。

【 0 0 5 3 】

U がアンチモンの場合、一般式 ( 2 ) で示される加水分解性化合物として、メトキシアンチモン、エトキシアンチモン、プロポキシアンチモン、ブトキシアンチモン、フェノキシアンチモン、酢酸アンチモン、プロピオン酸アンチモンなどをモノマーとして例示できる。

20

【 0 0 5 4 】

U がニオブの場合、一般式 ( 2 ) で示される加水分解性化合物として、メトキシニオブ、エトキシニオブ、プロポキシニオブ、ブトキシニオブ、フェノキシニオブなどをモノマーとして例示できる。

【 0 0 5 5 】

U がタンタルの場合、一般式 ( 2 ) で示される加水分解性化合物として、メトキシタンタル、エトキシタンタル、プロポキシタンタル、ブトキシタンタル、フェノキシタンタルなどをモノマーとして例示できる。

30

【 0 0 5 6 】

U がビスマスの場合、一般式 ( 2 ) で示される加水分解性化合物として、メトキシビスマス、エトキシビスマス、プロポキシビスマス、ブトキシビスマス、フェノキシビスマスなどをモノマーとして例示できる。

【 0 0 5 7 】

U がリンの場合、一般式 ( 2 ) で示される加水分解性化合物として、トリメチルフォスファイト、トリエチルフォスファイト、トリプロピルフォスファイト、五酸化ニリンなどをモノマーとして例示できる。

40

【 0 0 5 8 】

U がバナジウムの場合、一般式 ( 2 ) で示される加水分解性化合物として、バナジウムオキシドビス ( 2, 4 - ペンタンジオネート )、バナジウム 2, 4 - ペンタンジオネート、バナジウムトリブトキシドオキシド、バナジウムトリプロポキシドオキシドなどをモノマーとして例示できる。

【 0 0 5 9 】

U がジルコニウムの場合、一般式 ( 2 ) で示される加水分解性化合物として、メトキシジルコニウム、エトキシジルコニウム、プロポキシジルコニウム、ブトキシジルコニウム、フェノキシジルコニウム、ジルコニウムジブトキシドビス ( 2, 4 - ペンタンジオネート )、ジルコニウムジプロポキシドビス ( 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 3, 5 - ヘプ

50

タンジオネート)などをモノマーとして例示できる。

【0060】

本発明では、一般式(2)のUとして上記の元素を導入することにより、フォトレジスト膜と本発明の組成物により形成されたレジスト下層膜とのエッチング選択比を最適化することが可能になり、ドライエッチング加工時の寸法安定性に優れたレジスト下層膜を形成可能な組成物を得ることができる。

【0061】

更に後述する、(B)成分の原料として使用される一般式(3)や一般式(4)で示される化合物を(A)成分の原料の一部として用いることも可能である。

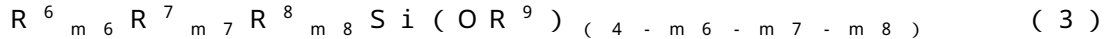
【0062】

(A)成分中の一般式(1)の含有量としては、5モル%以上が好ましく、より好ましくは10モル%以上である。また、(A)成分中の一般式(2)の含有量としては、10モル%以上が好ましく、より好ましくは20モル%以上である。そして、(A)成分中の一般式(1)及び一般式(2)の含有量としては、50モル%以上が好ましく、より好ましくは55モル%以上である。

【0063】

[(B)成分]

本発明のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物では、(B)成分として、少なくとも、下記一般式(3)で表される1種以上の加水分解性ケイ素化合物と下記一般式(4)で表される1種以上の加水分解性ケイ素化合物とを含有する混合物を加水分解縮合することにより得られるケイ素含有化合物を含む。(B)成分としては、特に制限されないが、酸不安定基で置換された水酸基またはカルボキシル基を含有しないものが好ましい。



(式中、 $R^9$ は炭素数1~6のアルキル基であり、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ はそれぞれ水素原子、又は炭素数1~30の1価の有機基であり、 $m6$ 、 $m7$ 、 $m8$ は0又は1であり、 $m6+m7+m8 \leq 3$ である。)



(式中、 $R^{10}$ は炭素数1~6のアルキル基である。)

【0064】

次に、(B)成分の原料として使用される一般式(3)で示される化合物として以下のものを挙げることができる。

【0065】

トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリイソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、プロピルトリイソプロポキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリプロポキシシラン、イソプロピルトリイソプロポキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロポキシシラン、ブチルトリイソプロポキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルトリエトキシシラン、sec-ブチルトリプロポキシシラン、sec-ブチルトリイソプロポキシシラン、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-ブチルトリプロポキシシラン、t-ブチルトリイソプロポキシシラン、シクロプロピルトリメトキシシラン、シクロプロピルトリエトキシシラン、シクロプロピルトリプロポキシシラン、シクロプロピルトリイソプロポキシシラン、シクロブチルトリメトキシシラン、シクロブチルトリエトキシシラン、シクロブチルトリプロポキシシラン、シクロブチルトリイソプロポキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、シクロペンチルトリプロポキ

10

20

30

40

50



シクロペンタジエニルプロピルジメトキシシラン、ジシクロペンタジエニルプロピルジエトキシシラン、ジシクロペンタジエニルプロピルジプロポキシシラン、ジシクロペンタジエニルプロピルジイソプロポキシシラン、ビス(ビシクロヘプテニル)ジメトキシシラン、ビス(ビシクロヘプテニル)ジエトキシシラン、ビス(ビシクロヘプテニル)ジプロポキシシラン、ビス(ビシクロヘプテニル)ジイソプロポキシシラン、ビス(ビシクロヘプテニル)ジメトキシシラン、ビス(ビシクロヘプテニル)ジエトキシシラン、ビス(ビシクロヘプテニル)ジプロポキシシラン、ビス(ビシクロヘプテニル)ジイソプロポキシシラン、ジアダマンチルジメトキシシラン、ジアダマンチルジエトキシシラン、ジアダマンチルジプロポキシシラン、ジアダマンチルジイソプロポキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジプロポキシシラン、ジフェニルジイソプロポキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルエチルメトキシシラン、ジメチルエチルエトキシシラン、ジメチルフェニルメトキシシラン、ジメチルフェニルエトキシシラン、ジメチルベンジルメトキシシラン、ジメチルベンジルエトキシシラン、ジメチルフェネチルメトキシシラン、ジメチルフェネチルエトキシシラン等を例示できる。

【0066】

(B)成分の原料として使用される一般式(4)で示される加水分解性ケイ素化合物として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン等を挙げることができる。

【0067】

また、上記一般式(3)、一般式(4)の化合物として好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、シクロヘキセニルトリメトキシシラン、シクロヘキセニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、トリルトリメトキシシラン、トリルトリエトキシシラン、アニシルトリメトキシシラン、アニシルトリエトキシシラン、フェネチルトリメトキシシラン、フェネチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルエチルメトキシシラン、ジメチルフェニルメトキシシラン、ジメチルベンジルメトキシシラン、ジメチルフェネチルメトキシシラン等を例示できる。

【0068】

さらに、前記(B)成分の中の一般式(3)及び一般式(4)に由来する構成単位のうち、一般式(4)に由来する構成単位のリモル比が50リモル%以上であることが好ましく、55リモル%以上であることがより好ましい。また、前記(A)成分と前記(B)成分のリモ量比が(B)/(A) 1であることが好ましい。このように、本発明で使用されるケイ素含有化合物として、適切なリモ量比で、適切な化合物を使用することにより、良好な保存安定性と良好な密着性を有するだけでなく、ネガ現像でもポジ現像でもパターンニング性能変化のないレジスト下層膜を形成可能な組成物を得ることができる。

【0069】

〔ケイ素含有化合物の合成方法〕

上記一般式(1)~(4)で示される化合物(以下、単にモノマーという)を1種以上

10

20

30

40

50

を選択して、反応前又は反応中に混合して(A)成分並びに(B)成分を形成する反応原料とすることができる。以後、(A)成分および(B)成分を合わせてケイ素含有化合物と呼ぶこととする。

【0070】

(合成方法1：酸触媒)

本発明のケイ素含有化合物は、モノマーを無機酸、脂肪族スルホン酸及び芳香族スルホン酸から選ばれる一種以上の化合物を酸触媒として用いて、加水分解縮合を行うことで製造することができる。

【0071】

このとき使用される酸触媒は、フッ酸、塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、リン酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等を挙げることができる。触媒の使用量は、モノマー1モルに対して $1 \times 10^{-6} \sim 10$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 5$ モル、より好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1$ モルである。

10

【0072】

これらのモノマーから加水分解縮合によりケイ素含有化合物を得るときの水の量は、モノマーに結合している加水分解性置換基1モル当たり0.01~100モル、より好ましくは0.05~50モル、更に好ましくは0.1~30モルを添加することが好ましい。100モル以下であれば、反応に使用する装置が小さくなり経済的になる。

【0073】

操作方法として、触媒水溶液にモノマーを添加して加水分解縮合反応を開始させる。このとき、触媒水溶液に有機溶剤を加えてもよいし、モノマーを有機溶剤で希釈しておいてもよいし、両方行ってもよい。反応温度は0~100、好ましくは5~80である。モノマーの滴下時に5~80に温度を保ち、その後20~80で熟成させる方法が好ましい。

20

【0074】

触媒水溶液に加えることのできる、又はモノマーを希釈することのできる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、トルエン、ヘキサン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン、ブタンジオールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ブタンジオールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチ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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ピルピン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸t-ブチル、プロピレングリコールモノt-ブチルエーテルアセテート、 $\gamma$ -ブチロラクトン及びこれらの混合物等が好ましい。

30

【0075】

これらの溶剤の中で好ましいものは水溶性のものである。例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール、ブタンジオールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ブタンジオールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ブタンジオールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチ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縮合物誘導体、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。この中で特に好ましいのは、沸点が100以下のものである。

40

【0076】

尚、有機溶剤の使用量は、モノマー1モルに対して0~1,000ml、特に0~50

50

0 ml が好ましい。有機溶剤の使用量が少ない方が反応容器が小さくなり経済的である。

【0077】

その後、必要であれば触媒の中和反応を行い、反応混合物水溶液を得る。このとき、中和に使用することのできるアルカリ性物質の量は、触媒で使用された酸に対して0.1～2当量が好ましい。このアルカリ性物質は水中でアルカリ性を示すものであれば、任意の物質でよい。

【0078】

続いて、反応混合物から加水分解縮合反応で生成したアルコールなどの副生物を減圧除去等で取り除くことが好ましい。このとき反応混合物を加熱する温度は、添加した有機溶剤と反応で発生したアルコールなどの種類によるが、好ましくは0～100、より好ましくは10～90、更に好ましくは15～80である。またこのときの減圧度は、除去すべき有機溶剤及びアルコールなどの種類、排気装置、凝縮装置及び加熱温度により異なるが、好ましくは大気圧以下、より好ましくは絶対圧で80kPa以下、更に好ましくは絶対圧で50kPa以下である。この際除去されるアルコール量を正確に知ることは難しいが、生成したアルコールなどのおよそ80質量%以上が除かれることが望ましい。

【0079】

次に、反応混合物から加水分解縮合に使用した酸触媒を除去してもよい。酸触媒を除去する方法として、水とケイ素含有化合物を混合し、ケイ素含有化合物を有機溶剤で抽出する。このとき使用する有機溶剤としては、ケイ素含有化合物を溶解でき、水と混合させると2層分離するものが好ましい。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、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、トルエン、ヘキサン、酢酸エチル、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン、ブタンジオールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ブタンジオールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ブタンジオールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチ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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸t-ブチル、プロピオン酸t-ブチル、プロピレングリコールモノt-ブチルエーテルアセテート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンチルメチルエーテル等及びこれらの混合物を挙げることができる。

【0080】

更に、水溶性有機溶剤と水難溶性有機溶剤の混合物を使用することも可能である。例えばメタノール-酢酸エチル混合物、エタノール-酢酸エチル混合物、1-プロパノール-酢酸エチル混合物、2-プロパノール-酢酸エチル混合物、ブタンジオールモノメチルエーテル-酢酸エチル混合物、プロピレングリコールモノメチルエーテル-酢酸エチル混合物、エチレングリコールモノメチルエーテル-酢酸エチル混合物、ブタンジオールモノエチルエーテル-酢酸エチル混合物、プロピレングリコールモノエチルエーテル-酢酸エチル混合物、エチレングリコールモノエチルエーテル-酢酸エチル混合物、ブタンジオールモノプロピルエーテル-酢酸エチル混合物、プロピレングリコールモノプロピルエーテル-酢酸エチル混合物、エチレングリコールモノプロピルエーテル-酢酸エチル混合物、メタノール-メチルイソブチルケトン混合物、エタノール-メチルイソブチルケトン混合物、1-プロパノール-メチルイソブチルケトン混合物、2-プロパノール-メチルイソブチルケトン混合物、プロピレングリコールモノメチルエーテル-メチルイソブチルケトン混合物、エチレングリコールモノメチルエーテル-メチルイソブチルケトン混合物、プロピレングリコールモノエチルエーテル-メチルイソブチルケトン混合物、エチレングリコールモノエチルエーテル-メチルイソブチルケトン混合物、プロピレングリコールモノプロピルエーテル-メチルイソブチルケトン混合物、エチレングリコールモノプロピルエー

10

20

30

40

50

テル - メチルイソブチルケトン混合物、メタノール - シクロペンチルメチルエーテル混合物、エタノール - シクロペンチルメチルエーテル混合物、1 - プロパノール - シクロペンチルメチルエーテル混合物、2 - プロパノール - シクロペンチルメチルエーテル混合物、プロピレングリコールモノメチルエーテル - シクロペンチルメチルエーテル混合物、エチレングリコールモノメチルエーテル - シクロペンチルメチルエーテル混合物、プロピレングリコールモノエチルエーテル - シクロペンチルメチルエーテル混合物、エチレングリコールモノエチルエーテル - シクロペンチルメチルエーテル混合物、プロピレングリコールモノプロピルエーテル - シクロペンチルメチルエーテル混合物、エチレングリコールモノプロピルエーテル - シクロペンチルメチルエーテル混合物、メタノール - プロピレングリコールメチルエーテルアセテート混合物、エタノール - プロピレングリコールメチルエーテルアセテート混合物、1 - プロパノール - プロピレングリコールメチルエーテルアセテート混合物、2 - プロパノール - プロピレングリコールメチルエーテルアセテート混合物、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メチルエーテルアセテート混合物、エチレングリコールモノメチルエーテル - プロピレングリコールメチルエーテルアセテート混合物、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メチルエーテルアセテート混合物、エチ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メチルエーテルアセテート混合物、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メチルエーテルアセテート混合物、エチ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メチルエーテルアセテート混合物等が好ましいが、組み合わせはこれらに限定されることはない。

10

20

## 【0081】

尚、水溶性有機溶剤と水難溶性有機溶剤との混合割合は、適宜選定されるが、水難溶性有機溶剤100質量部に対して、水溶性有機溶剤0.1~1, 000質量部、好ましくは1~500質量部、更に好ましくは2~100質量部である。

## 【0082】

続いて、中性水で洗浄してもよい。この水は、通常脱イオン水や超純水と呼ばれているものを使用すればよい。この水の量は、ケイ素含有化合物溶液1Lに対して、0.01~100L、好ましくは0.05~50L、より好ましくは0.1~5Lである。この洗浄の方法は、両方を同一の容器にいれ掻き混ぜた後、静置して水層を分離すればよい。洗浄回数は、1回以上あればよいが、10回以上洗浄しても洗浄しただけの効果は得られないため、好ましくは1~5回程度である。

30

## 【0083】

その他に酸触媒を除去する方法として、イオン交換樹脂による方法や、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のエポキシ化合物で中和したのち除去する方法を挙げることができる。これらの方法は、反応に使用された酸触媒に合わせて適宜選択することができる。

## 【0084】

このときの水洗操作により、ケイ素含有化合物の一部が水層に逃げ、実質的に分画操作と同等の効果が得られている場合があるため、水洗回数や洗浄水の量は触媒除去効果と分画効果を鑑みて適宜選択すればよい。

40

## 【0085】

酸触媒が残留しているケイ素含有化合物及び酸触媒が除去されたケイ素含有化合物溶液、いずれの場合においても、最終的な溶剤を加え、減圧で溶剤交換することで所望のケイ素含有化合物溶液を得る。このときの溶剤交換の温度は、除去すべき反応溶剤や抽出溶剤の種類によるが、好ましくは0~100、より好ましくは10~90、更に好ましくは15~80である。またこのときの減圧度は、除去すべき抽出溶剤の種類、排気装置、凝縮装置及び加熱温度により異なるが、好ましくは大気圧以下、より好ましくは絶対圧で80kPa以下、更に好ましくは絶対圧で50kPa以下である。

## 【0086】

このとき、溶剤が変わることによりケイ素含有化合物が不安定になる場合がある。これ

50

は最終的な溶剤とケイ素含有化合物との相性により発生するが、これを防止するため、安定剤として、特開 2009-126940 号公報(0181)~(0182) 段落に記載されている環状エーテルを置換基として有する 1 価又は 2 価以上のアルコールを加えてもよい。加える量としては溶剤交換前の溶液中のケイ素含有化合物 100 質量部に対して 0~25 質量部、好ましくは 0~15 質量部、より好ましくは 0~5 質量部であるが、添加する場合は 0.5 質量部以上が好ましい。溶剤交換前の溶液に必要であれば、環状エーテルを置換基として有する 1 価又は 2 価以上のアルコールを添加して溶剤交換操作を行えばよい。

【0087】

ケイ素含有化合物は、ある濃度以上に濃縮すると更に縮合反応が進行し、有機溶剤に対して再溶解不可能な状態に変化してしまう恐れがあるため、適度な濃度の溶液状態にしておくことが好ましい。また、あまり薄すぎると、溶剤の量が過大となるため、適度な濃度の溶液状態にしておくことが経済的で好ましい。このときの濃度としては、0.1~20 質量%が好ましい。

【0088】

ケイ素含有化合物溶液に加える最終的な溶剤として好ましいものはアルコール系溶剤であり、特に好ましいものはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオールなどのモノアルキルエーテル誘導体である。具体的には、ブタンジオールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ブタンジオールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ブタンジオールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル等が好ましい。

【0089】

これらの溶剤が主成分であれば、補助溶剤として、非アルコール系溶剤を添加する事も可能である。この補助溶剤としては、アセトン、テトラヒドロフラン、トルエン、ヘキサン、酢酸エチル、シクロヘキサン、メチルアミルケトン、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸 t-ブチル、プロピオン酸 t-ブチル、プロピレングリコールモノ t-ブチルエーテルアセテート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンチルメチルエーテルなどを例示できる。

【0090】

また、酸触媒を用いた別の反応操作としては、モノマー又はモノマーの有機溶液に、水又は含水有機溶剤を添加し、加水分解反応を開始させる。このとき触媒はモノマー又はモノマーの有機溶液に添加してもよいし、水又は含水有機溶剤に添加してもよい。反応温度は 0~100、好ましくは 10~80 である。水の滴下時に 10~50 に加熱し、その後 20~80 に昇温させて熟成させる方法が好ましい。

【0091】

有機溶剤を使用する場合は、水溶性のものが好ましく、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ブタンジオールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ブタンジオールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ブタンジオールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチ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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテル等の多価アルコール縮合

10

20

30

40

50

物誘導体及びこれらの混合物等を挙げることができる。

【0092】

有機溶剤の使用量は、モノマー1モルに対して0～1,000ml、特に0～500mlが好ましい。有機溶剤の使用量が少ない方が反応容器が小さくなり経済的である。得られた反応混合物の後処理は、前記の方法と同様で後処理し、ケイ素含有化合物を得ることができる。

【0093】

(合成方法2：塩基触媒)

また、ケイ素含有化合物は、モノマーを塩基触媒の存在下、加水分解縮合を行うことで製造することができる。このとき使用される塩基触媒は、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、エチルメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザピシクロオクタン、ジアザピシクロシクロノネン、ジアザピシクロウンデセン、ヘキサメチレンテトラミン、アニリン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン、N,N-ジメチルアミノピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ペペリジン、ピコリン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、コリンハイドロオキサイド、テトラプロピルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド、アンモニア、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等を挙げることができる。触媒の使用量は、ケイ素モノマー1モルに対して $1 \times 10^{-6}$ モル～10モル、好ましくは $1 \times 10^{-5}$ モル～5モル、より好ましくは $1 \times 10^{-4}$ モル～1モルである。

【0094】

上記のモノマーから加水分解縮合によりケイ素含有化合物を得るときの水の量は、モノマーに結合している加水分解性置換基1モル当たり0.1～50モルを添加することが好ましい。50モル以下であれば、反応に使用する装置が小さくなり経済的になる。

【0095】

操作方法として、触媒水溶液にモノマーを添加して加水分解縮合反応を開始させる。このとき、触媒水溶液に有機溶媒を加えてもよいし、モノマーを有機溶媒で希釈しておいてもよいし、両方行ってもよい。反応温度は0～100、好ましくは5～80である。モノマーの滴下時に5～80に温度を保ち、その後20～80で熟成させる方法が好ましい。

【0096】

塩基触媒水溶液に加えることのできる、又はモノマーを希釈することのできる有機溶媒としては、酸触媒水溶液に加えることのできるものとして例示した有機溶剤と同様のものが好ましく用いられる。尚、有機溶媒の使用量は、経済的に反応を行えるため、モノマー1モルに対して0～1,000mlが好ましい。

【0097】

その後、必要であれば触媒の中和反応を行い、反応混合物水溶液を得る。このとき、中和に使用することのできる酸性物質の量は、触媒で使用された塩基性物質に対して0.1～2当量が好ましい。この酸性物質は水中で酸性を示すものであれば、任意の物質でよい。

【0098】

続いて、反応混合物から加水分解縮合反応で生成したアルコールなどの副生物を減圧除去等で取り除くことが好ましい。このとき反応混合物を加熱する温度は、添加した有機溶媒と反応で発生したアルコールの種類に依るが、好ましくは0～100、より好ましくは10～90、更に好ましくは15～80である。またこのときの減圧度は、除去すべき有機溶剤およびアルコールの種類、排気装置、凝縮装置及び加熱温度により異なるが、好ましくは大気圧以下、より好ましくは絶対圧で80kPa以下、更に好ましくは絶対

10

20

30

40

50

圧で50kPa以下である。この際除去されるアルコール量を正確に知ることは難しいが、生成したアルコールのおよそ80質量%以上が除かれることが望ましい。

【0100】

次に加水分解縮合に使用した塩基触媒を除去するため、ケイ素含有化合物を有機溶剤で抽出する。このとき使用する有機溶剤としては、ケイ素含有化合物を溶解でき、水と混合させると2層分離するものが好ましい。更に、水溶性有機溶剤と水難溶性有機溶剤の混合物を使用することも可能である。

【0101】

塩基触媒を除去する際に用いられる有機溶剤の具体例は、酸触媒を除去する際に用いられるものとして具体的に例示した上述の有機溶剤や、水溶性有機溶剤と水難性有機溶剤の混合物と同様のものを用いることができる。

10

【0102】

尚、水溶性有機溶剤と水難溶性有機溶剤との混合割合は、適宜選定されるが、難溶性有機溶剤100質量部に対して、水溶性有機溶剤0.1~1, 000質量部、好ましくは1~500質量部、更に好ましくは2~100質量部である。

【0103】

続いて、中性水で洗浄する。この水は、通常脱イオン水や超純水と呼ばれているものを使用すればよい。この水の量は、ケイ素含有化合物溶液1Lに対して、0.01~100L、好ましくは0.05~50L、より好ましくは0.1~5Lである。この洗浄の方法は、両方を同一の容器にいれ掻き混ぜた後、静置して水層を分離すればよい。洗浄回数は、1回以上あればよいが、10回以上洗浄しても洗浄しただけの効果は得られないため、好ましくは1~5回程度である。

20

【0104】

洗浄済みのケイ素含有化合物溶液に最終的な溶媒を加え、減圧で溶媒交換することで所望のケイ素含有化合物溶液を得る。このときの溶媒交換の温度は、除去すべき抽出溶剤の種類に依るが、好ましくは0~100、より好ましくは10~90、更に好ましくは15~80である。またこのときの減圧度は、除去すべき抽出溶剤の種類、排気装置、凝縮装置及び加熱温度により異なるが、好ましくは大気圧以下、より好ましくは絶対圧で80kPa以下、更に好ましくは絶対圧で50kPa以下である。

【0105】

ケイ素含有化合物溶液に加える最終的な溶媒として好ましいものはアルコール系溶媒であり、特に好ましいものはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのモノアルキルエーテル、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどのモノアルキルエーテルである。具体的には、プロピ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、エチ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、エチレングリコールモノプロピルエーテルなどが好ましい。

30

【0106】

また、塩基触媒を用いた別の反応操作としては、モノマーまたはモノマーの有機溶液に、水または含水有機溶媒を添加し、加水分解反応を開始させる。このとき触媒はモノマーまたはモノマーの有機溶液に添加しても良いし、水または含水有機溶媒に添加してもよい。反応温度は0~100、好ましくは10~80である。水の滴下時に10~50に加熱し、その後20~80に昇温させて熟成させる方法が好ましい。

40

【0107】

モノマーの有機溶液又は含水有機溶媒として使用できる有機溶媒としては、水溶性のものが好ましく、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、プロピ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、エチ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、エチレングリコールモ

50

ノプロピルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの多価アルコール縮合物誘導体及びこれらの混合物などを挙げることができる。

【0108】

上記合成方法1又は2により得られるケイ素含有化合物の分子量は、モノマーの選択だけでなく、重合時の反応条件制御により調整することができるが、重量平均分子量が100,000を超えるものを用いると、ケースによっては異物の発生や塗布斑が生じることがあり、100,000以下、より好ましくは200~50,000、更には300~30,000のものを用いることが好ましい。尚、上記重量平均分子量に関するデータは、

10

【0109】

〔その他の成分〕

(熱架橋促進剤)

本発明においては、熱架橋促進剤をケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物に配合してもよい。配合可能な熱架橋促進剤として、下記一般式(5)又は(6)で示される化合物を挙げることができる。具体的には、特許文献6に記載されている材料を添加することができる。

20



(式中、Lはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム又はセシウム、Xは水酸基、又は炭素数1~30の1価又は2価以上の有機酸基であり、aは1以上の整数、bは0又は1以上の整数で、a+bは水酸基又は有機酸基の価数である。)



(式中、Mはスルホニウム、ヨードニウム又はアンモニウムであり、Yは非求核性対向イオンである。)

【0110】

尚、上記熱架橋促進剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。熱架橋促進剤の添加量は、ベースポリマー(上記方法で得られた(A)成分及び(B)成分のケイ素含有化合物)100質量部に対して、好ましくは0.01~50質量部、より好ましくは0.1~40質量部である。

30

【0111】

(有機酸)

本発明で使用されるケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物の安定性を向上させるため、炭素数が1~30の1価又は2価以上の有機酸を添加することが好ましい。このとき添加する酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、サリチル酸、トリフルオロ酢酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、プロピルマロン酸、ブチルマロン酸、ジメチルマロン酸、ジエチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、クエン酸等を例示することができる。特にシュウ酸、マレイン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、クエン酸等が好ましい。また、安定性を保つため、2種以上の酸を混合して使用してもよい。添加量は組成物に含まれるケイ素100質量部に対して0.001~25質量部、好ましくは0.01~15質量部、より好ましくは0.1~5質量部である。

40

【0112】

あるいは、上記有機酸を組成物のpHに換算して、好ましくは0 pH 7、より好ましくは0.3 pH 6.5、更に好ましくは0.5 pH 6となるように配合するこ

50

とがよい。

【0113】

(水)

本発明では組成物に水を添加してもよい。水を添加すると、ケイ素含有化合物が水和されるため、リソグラフィ性能が向上する。組成物の溶剤成分における水の含有率は0質量%を超え50質量%未満であり、特に好ましくは0.3~30質量%、更に好ましくは0.5~20質量%である。それぞれの成分は、添加量が多すぎると、ケイ素含有レジスト下層膜の均一性が悪くなり、最悪の場合はじきが発生してしまう恐れがある。一方、添加量が少ないとリソグラフィ性能が低下する恐れがある。

【0114】

水を含む全溶剤の使用量は、(A)成分及び(B)成分であるベースポリマー100質量部に対して100~100,000質量部、特に200~50,000質量部が好適である。

【0115】

(光酸発生剤)

本発明では組成物に光酸発生剤を添加してもよい。本発明で使用される光酸発生剤として、具体的には、特開2009-126940号公報(0160)~(0179)段落に記載されている材料を添加することができる。

【0116】

(安定剤)

更に、本発明では組成物に安定剤を添加することができる。安定剤として環状エーテルを置換基として有する1価又は2価以上のアルコールを添加することができる。特に特開2009-126940号公報(0181)~(0182)段落に記載されている安定剤を添加するとケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物の安定性を向上させることができる。

【0117】

(界面活性剤)

更に、本発明では必要に応じて組成物に界面活性剤を配合することが可能である。このようなものとして、具体的には、特開2009-126940号公報(0185)段落に記載されている材料を添加することができる。

【0118】

(ネガ型パターン形成方法)

(ネガ型パターン形成方法1)

本発明では、被加工体上に塗布型有機下層膜材料を用いて有機下層膜を形成し、該有機下層膜の上に前記ケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いてケイ素含有レジスト下層膜を形成し、該ケイ素含有レジスト下層膜上に化学増幅型レジスト組成物を用いてフォトレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で前記フォトレジスト膜を露光し、有機溶剤の現像液を用いて前記フォトレジスト膜の未露光部を溶解させることによりネガ型パターンを形成し、該ネガ型パターンが形成されたフォトレジスト膜をマスクにして前記ケイ素含有レジスト下層膜にドライエッチングでパターン転写し、該パターンが転写されたケイ素含有レジスト下層膜をマスクにして前記有機下層膜をドライエッチングでパターン転写し、さらに該パターンが転写された有機下層膜をマスクにして前記被加工体にドライエッチングでパターンを転写することを特徴とするパターン形成方法を提供する(所謂「多層レジスト法」)。

【0119】

(ネガ型パターン形成方法2)

また、本発明では、被加工体上に炭素を主成分とする有機ハードマスクをCVD法で形成し、該有機ハードマスクの上に前記ケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いてケイ素含有レジスト下層膜を形成し、該ケイ素含有レジスト下層膜上に化学増幅型レジスト組成物を用いてフォトレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で前記フォトレ

10

20

30

40

50

ジスト膜を露光し、有機溶剤の現像液を用いて前記フォトレジスト膜の未露光部を溶解させることによりネガ型パターンを形成し、該ネガ型パターンが形成されたフォトレジスト膜をマスクにして前記ケイ素含有レジスト下層膜にドライエッチングでパターン転写し、該パターンが転写されたケイ素含有レジスト下層膜をマスクにして前記有機ハードマスクをドライエッチングでパターン転写し、さらに該パターンが転写された前記有機ハードマスクをマスクにして被加工体にドライエッチングでパターンを転写することを特徴とするパターン形成方法を提供する（所謂「多層レジスト法」）。

【0120】

本発明のレジスト下層膜を使用してネガ型パターンを形成すると、上記のように、CVD膜や有機下層膜の組み合わせを最適化することで、サイズ変換差を生じさせることなくフォトレジストで形成されたパターンを基板上に形成できる。

10

【0121】

さらに、前記フォトレジスト膜の露光において、前記露光されたフォトレジスト膜の露光部に対応する前記ケイ素含有レジスト下層膜の部分の露光後の接触角が、露光前と比較して10度以上低下することが好ましい。

【0122】

ケイ素含有レジスト下層膜の露光部の接触角が露光前に比べて10度以上低下すると、ネガ現像後のレジストパターンとの接触角の差が小さくなり、密着性が向上しパターン倒れが防止され、微細なパターンを形成することができる。

【0123】

本発明のパターンの形成方法に使用されるケイ素含有レジスト下層膜は、本発明のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物からフォトレジスト膜と同様にスピコート法等で被加工体上に作製することが可能である。スピコート後、溶剤を蒸発させ、フォトレジスト膜とのミキシング防止のため、架橋反応を促進させるためにバークをすることが望ましい。バーク温度は50～500の範囲内で、バーク時間は10～300秒の範囲内が好ましく用いられる。特に好ましい温度範囲は、製造されるデバイスの構造にもよるが、デバイスへの熱ダメージを少なくするため、400以下が好ましい。

20

【0124】

ここで、被加工体は、半導体装置基板、又は、半導体装置基板に被加工層（被加工部分）として、金属膜、金属炭化膜、金属酸化膜、金属窒化膜、金属酸化炭化膜、及び金属酸化窒化膜のいずれかが成膜されたもの等を用いることができる。

30

【0125】

半導体装置基板としては、シリコン基板が一般的に用いられるが、特に限定されるものではなく、Si、アモルファスシリコン（ $\text{-Si}$ ）、p-Si、 $\text{SiO}_2$ 、SiN、SiON、W、TiN、Al等で被加工層と異なる材質のものが用いられてもよい。

【0126】

被加工体を構成する金属としては、ケイ素、チタン、タングステン、ハフニウム、ジルコニウム、クロム、ゲルマニウム、銅、アルミニウム、及び鉄のいずれか、あるいはこれらの合金であるものを用いることができる。このような金属を含む被加工層としては、例えば、Si、 $\text{SiO}_2$ 、SiN、SiON、SiOC、p-Si、 $\text{-Si}$ 、TiN、W、Si、BPSG、SOG、Cr、CrO、CrON、MoSi、W、W-Si、Al、Cu、Al-Si等及び種々の低誘電膜及びそのエッチングストッパー膜が用いられ、通常50～10,000nm、特に100～5,000nmの厚さに形成し得る。

40

【0127】

本発明のネガ型パターン形成方法において、フォトレジスト膜は、化学増幅型であり、有機溶剤の現像液を用いた現像によりネガ型のパターンを形成できるものであれば、特に限定されない。

【0128】

例えば、本発明における露光工程を、ArFエキシマレーザー光による露光プロセスとする場合、フォトレジスト膜としては、通常のArFエキシマレーザー光用レジスト組成

50

物をいずれも使用可能である。

【0129】

このようなArFエキシマレーザー光用レジスト組成物は多数の候補がすでに公知であり、すでに公知の樹脂を大別すると、ポリ(メタ)アクリル系、COMA(Cyclo Olefin Maleic Anhydride)系、COMA-(メタ)アクリルハイブリッド系、ROMP(Ring Opening Methathesis Polymerization)系、ポリノルボルネン系等があるが、このうち、ポリ(メタ)アクリル系樹脂を使用したレジスト組成物は、側鎖に脂環式骨格を導入することでエッチング耐性を確保しているため、解像性能は、他の樹脂系に比較して優れる。

【0130】

ネガ型パターン形成方法では、ケイ素含有レジスト下層膜を形成した後、その上にフォトレジスト組成物溶液を用いてフォトレジスト膜を形成するが、ケイ素含有レジスト下層膜と同様にスピコート法が好ましく用いられる。フォトレジスト組成物をスピコート後、プリベークを行うが、温度は80~180の範囲で、時間は10~300秒の範囲が好ましい。その後露光を行い、有機溶剤現像を行い、ネガ型のレジストパターンを得る。また、露光後にポストエクスポージャーベーク(PEB)を行うことが好ましい。

【0131】

当該有機溶剤の現像液としては、2-オクタノン、2-ノナノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸ブテニル、酢酸イソアミル、酢酸フェニル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸アミル、ギ酸イソアミル、吉草酸メチル、ペンテン酸メチル、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、乳酸イソブチル、乳酸アミル、乳酸イソアミル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸フェニル、酢酸ベンジル、フェニル酢酸メチル、ギ酸ベンジル、ギ酸フェニルエチル、3-フェニルプロピオン酸メチル、プロピオン酸ベンジル、フェニル酢酸エチル、酢酸-2-フェニルエチルから選ばれる1種以上を成分として含む現像液等を使用することができ、現像液成分1種又は2種以上の合計が、50質量%以上である現像液を使用することが、パターン倒れ改善等の観点から好ましい。

【0132】

本発明のパターン形成方法において、ケイ素含有レジスト下層膜をエッチングする場合、フロン系ガス等のフッ素を含有したガスを主成分としたガスを使ってエッチングを行う。フォトレジスト膜の膜減りを小さくするため、ケイ素含有レジスト下層膜は前記ガスに対するエッチング速度が速いことが好ましい。

【0133】

このような多層レジスト法において、ケイ素含有レジスト下層膜と被加工体との間に有機下層膜を設けて、有機下層膜を被加工体のエッチングマスクとする場合には、有機下層膜は芳香族骨格を有する有機膜であることが好ましいが、有機下層膜が犠牲膜である場合等は、ケイ素含量が15質量%以下のものであればケイ素含有有機下層膜であってもよい。

【0134】

このような有機下層膜としては、既に3層レジスト法用、あるいはシリコンレジスト組成物を使用した2層レジスト法用の下層膜として公知のもの、特開2005-128509号公報記載の4,4'-(9-フルオレニリデン)ビスフェノールノボラック樹脂(分子量11,000)の他、ノボラック樹脂をはじめとする多数の樹脂であって、2層レジスト法や3層レジスト法のレジスト下層膜材料として公知のもの等を使用することができる。また、通常のノボラックよりも耐熱性を上げたい場合には、6,6'-(9-フルオレニリデン)-ジ(2-ナフトール)ノボラック樹脂のような多環式骨格を入れることもでき、更にポリイミド系樹脂を選択することもできる(例えば、特開2004-1531

10

20

30

40

50

25号公報)。

【0135】

上記有機下層膜は、組成物溶液を用い、フォトレジスト組成物と同様にスピンコート法等で被加工体上に形成することが可能である。スピンコート法等で有機下層膜を形成した後、有機溶剤を蒸発させるためベークをすることが望ましい。ベーク温度は80～300の範囲内で、ベーク時間は10～300秒の範囲内が好ましく用いられる。

【0136】

尚、特に限定されるものではなく、エッチング加工条件により異なるが、有機下層膜の厚さは5nm以上、特に20nm以上であり、50,000nm以下であることが好ましく、本発明に係るケイ素含有レジスト下層膜の厚さは1nm以上500nm以下であることが好ましく、より好ましくは300nm以下、更に好ましくは200nm以下である。また、フォトレジスト膜の厚さは1nm以上200nm以下であることが好ましい。

【0137】

〔3層レジスト法による本発明のパターン形成方法〕

以上のような3層レジスト法による本発明のネガ型パターン形成方法は次の通りである(図1参照)。このプロセスにおいては、まず被加工体1上に有機下層膜2をスピンコートで作製する(図1(I-A))。この有機下層膜2は、被加工体1をエッチングするときのマスクとして作用するので、エッチング耐性が高いことが望ましく、上層のケイ素含有レジスト下層膜とミキシングしないことが求められるため、スピンコートで形成した後に熱あるいは酸によって架橋することが望ましい。

【0138】

その上に本発明のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いてケイ素含有レジスト下層膜3をスピンコート法で成膜し(図1(I-B))、その上にフォトレジスト膜4をスピンコート法で成膜する(図1(I-C))。尚、ケイ素含有レジスト下層膜3は、フォトレジスト膜4が露光された時に、該露光部に対応する前記ケイ素含有レジスト下層膜3の露光後の純水に対する接触角が40度以上70度未満となる組成物を用いて形成することができる。

【0139】

フォトレジスト膜4は、定法に従い、マスク5を用いて、フォトレジスト膜4に応じた光源P、例えばKrFエキシマレーザー光や、ArFエキシマレーザー光、F<sub>2</sub>レーザー光、あるいはEUV光を用いたパターン露光により、好ましくは、波長が10nm以上300nm以下の光リソグラフィ、電子線による直接描画、及びナノインプリンティングのいずれか、あるいはこれらの組み合わせによりパターン形成し(図1(I-D))、個々のフォトレジスト膜に合わせた条件による加熱処理の後(図1(I-E))、有機現像液による現像操作(ネガ現像)、その後必要に応じてリンスを行うことで、ネガ型のレジストパターン4aを得ることができる(図1(I-F))。

【0140】

次に、このネガ型レジストパターン4aをエッチングマスクとして、フォトレジスト膜に対し、ケイ素含有レジスト下層膜3のエッチング速度が優位に高いドライエッチング条件、例えばフッ素系ガスプラズマによるドライエッチングでのエッチングを行う。結果としてレジスト膜のサイドエッチングによるパターン変化の影響を殆ど受けずに、ネガ型のケイ素含有レジスト下層膜パターン3aを得ることができる(図1(I-G))。

【0141】

次に、上記で得たネガ型レジストパターン4aが転写されたネガ型ケイ素含有レジスト下層膜パターン3aを持つ基板に対し、有機下層膜2のエッチング速度が優位に高いドライエッチング条件、例えば酸素を含有するガスプラズマによる反応性ドライエッチングや、水素-窒素を含有するガスプラズマによる反応性ドライエッチングを行い、有機下層膜2をエッチング加工する。このエッチング工程によりネガ型の有機下層膜パターン2aが得られるが、同時に最上層のフォトレジスト膜は、通常失われる(図1(I-H))。更に、ここで得られたネガ型有機下層膜パターン2aをエッチングマスクとして、被加工体

10

20

30

40

50

1のドライエッチング、例えば、フッ素系ドライエッチングや塩素系ドライエッチングを使用することで、被加工体1を精度よくエッチング加工し、被加工体1にネガ型パターン1aを転写することができる(図1(I-I))。

【0142】

尚、上記の3層レジスト法によるプロセスにおいて、有機下層膜2の代わりにCVD法で形成された有機ハードマスクを適用することも可能である。その場合も、上記と同様の手順で被加工体の加工が可能である。

【0143】

(ポジ型パターン形成方法)

(ポジ型パターン形成方法1)

また、本発明では、被加工体上に塗布型有機下層膜材料を用いて有機下層膜を形成し、該有機下層膜の上に前記ケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いてケイ素含有レジスト下層膜を形成し、該ケイ素含有レジスト下層膜上に化学増幅型レジスト組成物を用いてフォトレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で前記フォトレジスト膜を露光し、アルカリ現像液を用いて前記フォトレジスト膜の露光部を溶解させることによりポジ型パターンを形成し、該ポジ型パターンが形成されたフォトレジスト膜をマスクにして前記ケイ素含有レジスト下層膜にドライエッチングでパターン転写し、該パターンが転写された前記ケイ素含有レジスト下層膜をマスクにして前記有機下層膜をドライエッチングでパターン転写し、さらに該パターンが転写された有機下層膜をマスクにして前記被加工体にドライエッチングでパターンを転写することを特徴とするパターン形成方法を提供することができる(所謂「多層レジスト法」)。

【0144】

(ポジ型パターン形成方法2)

また、本発明では、被加工体上に炭素を主成分とする有機ハードマスクをCVD法で形成し、該有機ハードマスクの上に上記ケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いてケイ素含有レジスト下層膜を形成し、該ケイ素含有レジスト下層膜上に化学増幅型レジスト組成物を用いてフォトレジスト膜を形成し、加熱処理後に高エネルギー線で前記フォトレジスト膜を露光し、アルカリ現像液を用いて前記フォトレジスト膜の露光部を溶解させることによりポジ型パターンを形成し、該ポジ型パターンが形成されたフォトレジスト膜をマスクにして前記ケイ素含有レジスト下層膜にドライエッチングでパターン転写し、該パターンが転写されたケイ素含有レジスト下層膜をマスクにして前記有機ハードマスクをドライエッチングでパターン転写し、さらに該パターンが転写された有機ハードマスクをマスクにして前記被加工体にドライエッチングでパターンを転写することを特徴とするパターン形成方法を提供することができる(所謂「多層レジスト法」)。

【0145】

本発明のレジスト下層膜を使用してポジ現像でパターンを形成すると、上記のように、CVD膜や有機下層膜の組み合わせを最適化することで、サイズ変換差を生じさせることなくフォトレジストで形成されたパターンを基板上に形成できる。

【0146】

また、前記フォトレジスト膜の露光において、前記露光されたフォトレジスト膜の未露光部に対応する前記ケイ素含有レジスト下層膜の部分の接触角の変化が、露光前と比較して10度以下であることが好ましい。このように、フォトレジスト膜の未露光部と、これに対応するケイ素含有レジスト下層膜の部分との接触角の差が10度以下であると、ポジ現像において密着性が良好であるため、微細なパターンを形成することができる。

【0147】

本発明のポジ型パターン形成方法において、フォトレジスト膜は、化学増幅型であり、アルカリの現像液を用いた現像によりポジ型のパターンを形成できるものであれば、特に限定されない。その他の成膜方法、被加工体、有機下層膜、有機ハードマスクについてはネガ型パターン形成方法で説明したものと同様とすることができる。

【0148】

ポジ型パターン形成方法では、フォトレジスト膜形成、加熱処理後に、露光を行い、アルカリ現像液を用いてアルカリ現像を行い、ポジ型のレジストパターンを得る。また、露光後にポストエクスポジチャーベーク（PEB）を行うことが好ましい。

【0149】

当該アルカリ現像液としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等を使用することができる。

【0150】

〔3層レジスト法による本発明のパターン形成方法〕

3層レジスト法による本発明のポジ型パターン形成方法は次の通りである（図1参照）。このプロセスにおいては、まず被加工体1上に有機下層膜2をスピコートで作製する（図1（II-A））。この有機下層膜2は、被加工体1をエッチングするときのマスクとして作用するので、エッチング耐性が高いことが望ましく、上層のケイ素含有レジスト下層膜とミキシングしないことが求められるため、スピコートで形成した後に熱あるいは酸によって架橋することが望ましい。

10

【0151】

その上に本発明のケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物を用いてケイ素含有レジスト下層膜3をスピコート法で成膜し（図1（II-B））、フォトレジスト膜4をスピコート法で成膜する（図1（II-C））。尚、ケイ素含有レジスト下層膜3は、フォトレジスト膜4が露光された時に、該露光部に対応する前記ケイ素含有レジスト下層膜3の露光後の純水に対する接触角が40度以上70度未満となる組成物を用いて形成することができる。

20

【0152】

フォトレジスト膜4は、定法に従い、フォトレジスト膜4に応じた光源、例えばKrFエキシマレーザー光や、ArFエキシマレーザー光、F<sub>2</sub>レーザー光、あるいはEUV光を用いたパターン露光により、好ましくは、波長が10nm以上300nm以下の光リソグラフィ、電子線による直接描画、及びナノインプリンティングのいずれか、あるいはこれらの組み合わせによりパターン形成し（図1（II-D））、個々のフォトレジスト膜に合わせた条件による加熱処理の後（図1（II-E））、アルカリ現像液による現像操作、その後必要に応じてリンスを行うことで、ポジ型のレジストパターン4bを得ることができる（図1（II-F））。

30

【0153】

次に、このレジストパターン4bをエッチングマスクとして、フォトレジスト膜に対し、ケイ素含有レジスト下層膜3のエッチング速度が優位に高いドライエッチング条件、例えばフッ素系ガスプラズマによるドライエッチングでのエッチングを行う。結果としてレジスト膜のサイドエッチングによるパターン変化の影響を殆ど受けずに、ポジ型のケイ素含有レジスト下層膜パターン3bを得ることができる（図1（II-G））。

【0154】

次に、上記で得たポジ型レジストパターンが転写されたポジ型ケイ素含有レジスト下層膜パターン3bを持つ基板に対し、有機下層膜2のエッチング速度が優位に高いドライエッチング条件、例えば酸素を含有するガスプラズマによる反応性ドライエッチングや、水素-窒素を含有するガスプラズマによる反応性ドライエッチングを行い、有機下層膜2をエッチング加工する。このエッチング工程によりポジ型の有機下層膜パターン2bが得られるが、同時に最上層のフォトレジスト膜は、通常失われる（図1（II-H））。更に、ここで得られたポジ型有機下層膜パターン2bをエッチングマスクとして、被加工体1のドライエッチング、例えば、フッ素系ドライエッチングや塩素系ドライエッチングを使用することで、被加工体を精度よくエッチング加工し、被加工体1にポジ型パターン1bを転写することができる（図1（II-I））。

40

【0155】

尚、上記の3層レジスト法によるプロセスにおいて、有機下層膜2の代わりにCVD法で形成された有機ハードマスクを適用することも可能である。その場合も、上記と同様の

50

手順で被加工体 1 の加工が可能である。

【実施例】

【0156】

以下、合成例及び実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの記載によって限定されるものではない。なお、下記例で%は質量%を示し、分子量測定はGPCによって行った。

【0157】

成分(A)の合成

[合成例A-1]

メタノール120g、メタンスルホン酸1g及び脱イオン水60gの混合物に4-t-ブトキシフェニルトリメトキシシラン[モノマー120]33.8g、メチルトリメトキシシラン[モノマー101]17.0g、及びホウ酸トリイソプロピル[モノマー110]47.0gの混合物を添加し、12時間、40℃に保持し、加水分解縮合させた。反応終了後、プロピレングリコールエチルエーテル(PGEE)100gを加え、副生アルコールを減圧で留去した。そこに、酢酸エチル1000ml及びPGEE300gを加え、水層を分液した。残った有機層に、イオン交換水100mlを加えて攪拌、静置、分液した。これを3回繰り返した。残った有機層を減圧で濃縮してケイ素含有化合物A-1のPGEE溶液300g(ポリマー濃度15%)を得た。得られた溶液をイオンクロマトグラフィーでメタンスルホン酸イオンを分析したが、検出されなかった。このもののポリスチレン換算分子量を測定したところMw=3,700であった。

10

20

【0158】

合成例A-1と同様の条件で表1に示してあるモノマーを使用して[合成例A-2]から[合成例A-20]及び[合成例A-24]から[合成例A-25]まで行い、それぞれ目的物を得た。なお、[合成例A-24]及び[合成例A-25]は一般式(2)に由来する構成単位を含まないため、本発明の組成物の(A)成分ではない。

【0159】

[合成例A-21]

エタノール240g、25%水酸化テトラメチルアンモニウム6g及び脱イオン水120gの混合物に4-t-ブトキシフェニルトリメトキシシラン[モノマー120]67.6g、メチルトリメトキシシラン[モノマー101]17.0g、フェニルトリメトキシシラン[モノマー100]5.0g、及びホウ酸トリイソプロピル[モノマー110]18.8gの混合物を添加し、4時間、40℃に保持し、加水分解縮合させた。反応終了後、酢酸10gを加えて中和し、副生アルコールを減圧で留去した。そこに、酢酸エチル1000ml及びPGEE300gを加え、水層を分液した。残った有機層に、イオン交換水100mlを加えて攪拌、静置、分液した。これを3回繰り返した。残った有機層を減圧で濃縮してケイ素含有化合物A-21のPGEE溶液300g(ポリマー濃度15%)を得た。このもののポリスチレン換算分子量を測定したところMw=9,700であった。

30

【0160】

合成例A-21と同様の条件で表1に示してあるモノマーを使用して[合成例A-22]から[合成例A-23]まで行い、それぞれ目的物を得た。

40

【0161】

【表 1】

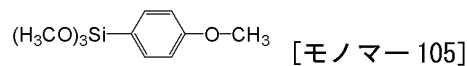
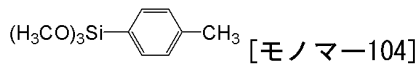
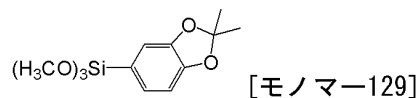
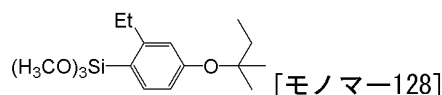
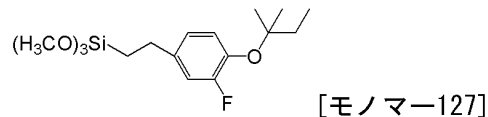
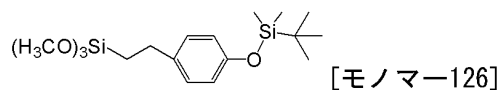
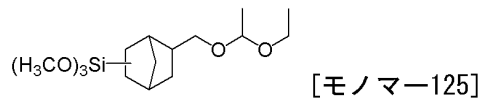
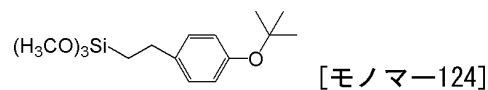
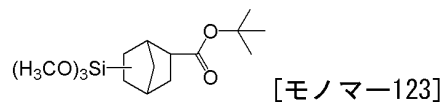
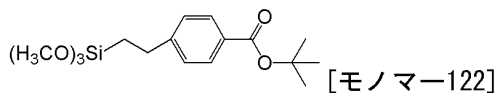
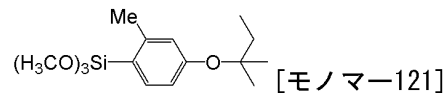
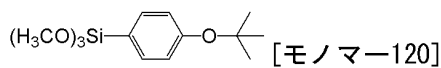
合成例	反応原料	Mw
A-1	[モノマー101] : 17.0g、[モノマー110] : 47.0g、[モノマー120] : 33.8g	3700
A-2	[モノマー101] : 17.0g、[モノマー111] : 85.1g、[モノマー120] : 33.8g	3100
A-3	[モノマー101] : 17.0g、[モノマー112] : 91.3g、[モノマー120] : 33.8g	2300
A-4	[モノマー101] : 17.0g、[モノマー113] : 71.0g、[モノマー121] : 35.6g	2500
A-5	[モノマー101] : 17.0g、[モノマー114] : 81.1g、[モノマー121] : 35.6g	2100
A-6	[モノマー100] : 5.0g、[モノマー101] : 6.8g、[モノマー102] : 22.8g、 [モノマー110] : 18.8g、[モノマー122] : 57.1g	3000
A-7	[モノマー100] : 5.0g、[モノマー101] : 6.8g、[モノマー102] : 22.8g、 [モノマー111] : 34.0g、[モノマー122] : 57.1g	2400
A-8	[モノマー100] : 5.0g、[モノマー101] : 6.8g、[モノマー102] : 22.8g、 [モノマー112] : 36.5g、[モノマー122] : 57.1g	2300
A-9	[モノマー100] : 5.0g、[モノマー101] : 6.8g、[モノマー103] : 31.3g、 [モノマー113] : 28.4g、[モノマー123] : 55.4g	2900
A-10	[モノマー100] : 5.0g、[モノマー101] : 6.8g、[モノマー102] : 22.8g、 [モノマー114] : 32.4g、[モノマー123] : 55.4g	3700
A-11	[モノマー101] : 13.6g、[モノマー110] : 28.2g、[モノマー124] : 74.6g	3300
A-12	[モノマー101] : 13.6g、[モノマー111] : 51.1g、[モノマー124] : 74.6g	2200
A-13	[モノマー101] : 13.6g、[モノマー112] : 54.8g、[モノマー124] : 74.6g	3200
A-14	[モノマー100] : 29.7g、[モノマー101] : 6.8g、[モノマー113] : 14.2g、 [モノマー127] : 82.6g	3700
A-15	[モノマー100] : 29.7g、[モノマー101] : 6.8g、[モノマー114] : 16.2g、 [モノマー127] : 82.6g	3500
A-16	[モノマー101] : 23.8g、[モノマー110] : 37.6g、[モノマー126] : 44.6g	2500
A-17	[モノマー101] : 23.8g、[モノマー111] : 68.1g、[モノマー127] : 44.6g	2800
A-18	[モノマー101] : 23.8g、[モノマー114] : 73.0g、[モノマー127] : 44.6g	3600
A-19	[モノマー101] : 23.8g、[モノマー110] : 37.6g、[モノマー128] : 39.1g	2800
A-20	[モノマー101] : 23.8g、[モノマー110] : 37.6g、[モノマー129] : 33.8g	3500
A-21	[モノマー100] : 5.0g、[モノマー101] : 17.0g、[モノマー110] : 18.8g、 [モノマー120] : 67.6g	9700
A-22	[モノマー101] : 20.4g、[モノマー113] : 14.2g、[モノマー125] : 95.5g	7200
A-23	[モノマー101] : 20.4g、[モノマー114] : 16.2g、[モノマー125] : 95.5g	9600
A-24	[モノマー101] : 17.0g、[モノマー102] : 38.1g、[モノマー120] : 33.8g	3700
A-25	[モノマー101] : 34.1g、[モノマー105] : 82.6g	3600

10

20

30

## 【化4】

PhSi(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[モノマー100]CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>[モノマー101]Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>[モノマー102]Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>[モノマー103]B(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>[モノマー110]Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>[モノマー111]Ge(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>[モノマー112]P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[モノマー113]Al[CH<sub>3</sub>COCH=C(O-)CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>[モノマー114]

## 【0162】

成分(B)の合成

[合成例B-1]

メタノール120g、70%硝酸1g及び脱イオン水60gの混合物にフェニルトリメトキシシラン[モノマー100]5.0g、メチルトリメトキシシラン[モノマー101]3.4g、及びテトラメトキシシラン[モノマー102]68.5gの混合物を添加し、12時間、40℃に保持し、加水分解縮合させた。反応終了後、PGEE300gを加え、副生アルコールおよび過剰の水を減圧で留去して、ケイ素含有化合物B-1のPGEE溶液300g(ポリマー濃度10%)を得た。得られた溶液をイオンクロマトグラフィーで硝酸イオンを分析したが、検出されなかった。このもののポリスチレン換算分子量を測定したところMw=2,400であった。

## 【0163】

合成例B-1と同様の条件で表2に示してあるモノマーを使用して[合成例B-2]から[合成例B-8]まで行い、それぞれ目的物を得た。なお、(B-4)及び(B-8)は(B)成分中の一般式(4)に由来する構成単位の量が40モル%である。

## 【0164】

10

20

30

40

【表 2】

合成例	反応原料	Mw
B-1	[モノマー100] : 5.0g、[モノマー101] : 3.4g、[モノマー102] : 68.5g	2400
B-2	[モノマー105] : 5.7g、[モノマー101] : 10.2g、[モノマー102] : 60.9g	2800
B-3	[モノマー100] : 5.0g、[モノマー101] : 30.6g、[モノマー102] : 38.1g	1700
B-4	[モノマー100] : 5.0g、[モノマー101] : 37.5g、[モノマー102] : 30.4g	2300
B-5	[モノマー100] : 5.0g、[モノマー101] : 3.4g、[モノマー103] : 94.0g	1900
B-6	[モノマー104] : 5.3g、[モノマー101] : 10.2g、[モノマー103] : 83.5g	3300
B-7	[モノマー100] : 5.0g、[モノマー101] : 30.6g、[モノマー103] : 52.2g	2600
B-8	[モノマー100] : 5.0g、[モノマー101] : 37.5g、[モノマー103] : 41.8g	3000

10

## 【 0 1 6 5 】

## [ 実施例、比較例 ]

上記合成例で得られた(A)成分としてのケイ素含有化合物(A-1)~(A-25)、(B)成分としてのケイ素含有化合物(B-1)~(B-8)、熱架橋促進剤、光酸発生剤、酸、溶剤、及び水を表3に示す割合で混合し、0.1μmのフッ素樹脂製のフィルターで濾過することによって、ケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物溶液をそれぞれ調製し、それぞれSol.1~44とした。Sol.1~42は本発明の実施例となり、本発明の(A)成分を含まないSol.43~44は比較例となる。また、Sol.43~44から作製されたFilm43~44も比較例とする。

20

## 【 0 1 6 6 】

【表3】

No.	ケイ素含有化合物：A成分 (質量部)	ケイ素含有化合物：B成分 (質量部)	熱架橋促進剤 (質量部)	光酸発生剤 (質量部)	酸 (質量部)	溶剤 (質量部)	水 (質量部)
Sol. 1	A-1 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSOH (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 2	A-1 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSHCO <sub>3</sub> (0.04)	なし	シュウ酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 3	A-1 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSOx (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 4	A-1 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSTFA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 5	A-1 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSOCOPh (0.04)	なし	シュウ酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 6	A-1 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (0.04)	なし	シュウ酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 7	A-1 (0.1)	B-1 (3.9)	QMAMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 8	A-1 (0.1)	B-1 (3.9)	QBANO <sub>3</sub> (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 9	A-1 (0.1)	B-1 (3.9)	QMATFA (0.04)	TPSNf (0.04)	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 10	A-1 (0.1)	B-1 (3.9)	Ph <sub>2</sub> ICl (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 11	A-1 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 12	A-2 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	シュウ酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 13	A-3 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 14	A-4 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 15	A-5 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	シュウ酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 16	A-6 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	シュウ酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 17	A-7 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 18	A-8 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 19	A-9 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 20	A-10 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	TPSNf (0.04)	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 21	A-11 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 22	A-12 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 23	A-13 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 24	A-14 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 25	A-15 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 26	A-16 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 27	A-17 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 28	A-18 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 29	A-19 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 30	A-20 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	TPSNf (0.04)	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 31	A-21 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 32	A-22 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 33	A-23 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 34	A-1 (0.1)	B-2 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 35	A-1 (0.1)	B-3 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 36	A-1 (0.1)	B-5 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 37	A-1 (0.1)	B-6 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 38	A-1 (0.1)	B-7 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 39	A-1 (1.5)	B-1 (2.5)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 40	A-1 (2.0)	B-1 (2.0)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 41	A-1 (0.1)	B-4 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 42	A-1 (0.1)	B-8 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 43	A-24 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)
Sol. 44	A-25 (0.1)	B-1 (3.9)	TPSMA (0.04)	なし	マレイン酸 (0.04)	PGEE (150)	水 (15)

【0167】

TPSOH	: 水酸化トリフェニルスルホニウム	40
TPSHCO <sub>3</sub>	: 炭酸モノ(トリフェニルスルホニウム)	
TPSOx	: シュウ酸モノ(トリフェニルスルホニウム)	
TPSTFA	: トリフルオロ酢酸トリフェニルスルホニウム	
TPSOCOPh	: 安息香酸トリフェニルスルホニウム	
TPSH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	: リン酸モノ(トリフェニルスルホニウム)	
TPSMA	: マレイン酸モノ(トリフェニルスルホニウム)	
TPSNf	: ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム	
QMAMA	: マレイン酸モノ(テトラメチルアンモニウム)	
QMATFA	: トリフルオロ酢酸テトラメチルアンモニウム	
QBANO <sub>3</sub>	: 硝酸テトラブチルアンモニウム	50

Ph<sub>2</sub>ICl : 塩化ジフェニルヨードニウム

【0168】

[ 接触角の測定 ]

( ケイ素含有レジスト下層膜の接触角 ( CA 1 ) )

ケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物溶液 Sol . 1 ~ 4 4 を基板上に塗布して 2 4 0 で 6 0 秒間加熱して、膜厚 3 5 nm のケイ素含有レジスト下層膜 Film 1 ~ 4 4 を作製し、純水との接触角 ( CA 1 ) を測定した ( 表 4 ) 。

【0169】

( ポジ現像用フォトレジスト塗布、剥離後のケイ素含有レジスト下層膜の接触角 ( CA 2 ) )

シリコンウエハー上に、ケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物溶液 Sol . 1 ~ 4 4 を塗布して 2 4 0 で 6 0 秒間加熱して、膜厚 3 5 nm のケイ素含有レジスト下層膜 Film 1 ~ 4 4 を作製した。更にその上に表 9 記載の Ar F レジスト溶液 ( PR - 1 ) を塗布し、1 0 0 で 6 0 秒間ベークして膜厚 1 0 0 nm のフォトレジスト膜を形成した。次いで、レジスト膜を全てプロピレングリコールモノメチルエーテル ( PGME ) でリンス除去し、ケイ素含有レジスト下層膜の未露光部と同等の膜を得た。これらについて、純水との接触角 ( CA 2 ) を測定した ( 表 5 ) 。

【0170】

( ネガ現像用フォトレジスト塗布、剥離後のケイ素含有レジスト下層膜の接触角 ( CA 3 ) )

シリコンウエハー上に、ケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物溶液 Sol . 1 ~ 4 4 を塗布して 2 4 0 で 6 0 秒間加熱して、膜厚 3 5 nm のケイ素含有レジスト下層膜 Film 1 ~ 4 4 を作製した。その上に表 1 2 記載のネガ現像用 Ar F レジスト溶液 ( PR - 3 ) を塗布し、1 0 0 で 6 0 秒間ベークして膜厚 1 0 0 nm のフォトレジスト層を形成した。更にフォトレジスト膜上に表 1 0 記載の液浸保護膜 ( TC - 1 ) を塗布し 9 0 で 6 0 秒間ベークし膜厚 5 0 nm の保護膜を形成した。次いで、液浸保護膜および上層レジスト膜を全てプロピレングリコールモノメチルエーテル ( PGME ) でリンス除去し、ケイ素含有レジスト下層膜の未露光部と同等の膜を得た。これらについて、純水との接触角 ( CA 3 ) を測定した ( 表 6 ) 。

【0171】

( ネガ現像用フォトレジスト塗布、露光、剥離後のケイ素含有レジスト下層膜の接触角 ( CA 4 ) )

シリコンウエハー上に、ケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物溶液 Sol . 1 ~ 4 4 を塗布して 2 4 0 で 6 0 秒間加熱して、膜厚 3 5 nm のケイ素含有レジスト下層膜 Film 1 ~ 4 4 を作製した。その上に表 1 2 記載のネガ現像用 Ar F レジスト溶液 ( PR - 3 ) を塗布し、1 0 0 で 6 0 秒間ベークして膜厚 1 0 0 nm のフォトレジスト膜を形成した。更にフォトレジスト膜上に表 1 0 記載の液浸保護膜 ( TC - 1 ) を塗布し 9 0 で 6 0 秒間ベークし膜厚 5 0 nm の保護膜を形成した。次いで、Ar F 液浸露光装置 ( (株) ニコン製 ; NSR - S 6 1 0 C で全面露光し、1 0 0 で 6 0 秒間ベーク ( PEB ) し、3 0 rpm で回転させながら現像ノズルから現像液として酢酸ブチルを 3 秒間吐出し、その後回転を止めてパドル現像を 2 7 秒間行い、ジイソアミルエーテルでリンス後スピンドライし、1 0 0 で 2 0 秒間ベークしてリンス溶剤を蒸発させた。残ったレジスト膜を全て PGME でリンス除去した後、ケイ素含有レジスト下層膜の露光部の膜を得た。これらについて、純水との接触角 ( CA 4 ) を測定した ( 表 7 ) 。

【0172】

( 露光前後のネガ現像用フォトレジスト膜の接触角 )

表 1 2 記載のネガ現像用 Ar F レジスト溶液 ( PR - 3 、 PR - 4 ) を塗布し、1 0 0 で 6 0 秒間ベークして膜厚 1 0 0 nm のフォトレジスト膜を作製し、純水との接触角を測定した。次いで、同じレジスト膜を Ar F 露光装置 ( (株) ニコン製 ; NSR - S 3 0 7 E ) で全面露光し、1 0 0 で 6 0 秒間ベーク ( PEB ) して、ジイソアミルエーテル

10

20

30

40

50

でリンス後スピンドライし、100 で20秒間ベークしてリンス溶剤を蒸発させて、酸脱離基が外れたネガ現像時のパターン部分に相当するArFレジスト膜を作製し、純水との接触角を測定した(表8)。

【0173】

【表4】

No.	接触角	No.	接触角	No.	接触角	No.	接触角
Film1	73度	Film12	73度	Film23	72度	Film34	71度
Film2	71度	Film13	71度	Film24	72度	Film35	73度
Film3	74度	Film14	71度	Film25	73度	Film36	73度
Film4	72度	Film15	69度	Film26	69度	Film37	74度
Film5	71度	Film16	71度	Film27	76度	Film38	69度
Film6	73度	Film17	73度	Film28	77度	Film39	72度
Film7	70度	Film18	70度	Film29	71度	Film40	73度
Film8	74度	Film19	73度	Film30	70度	Film41	71度
Film9	72度	Film20	71度	Film31	70度	Film42	75度
Film10	70度	Film21	73度	Film32	72度	Film43	70度
Film11	70度	Film22	71度	Film33	74度	Film44	77度

10

【表5】

No.	接触角	No.	接触角	No.	接触角	No.	接触角
Film1	65度	Film12	66度	Film23	64度	Film34	65度
Film2	63度	Film13	65度	Film24	65度	Film35	66度
Film3	65度	Film14	65度	Film25	64度	Film36	64度
Film4	66度	Film15	65度	Film26	61度	Film37	64度
Film5	64度	Film16	65度	Film27	67度	Film38	64度
Film6	64度	Film17	64度	Film28	69度	Film39	64度
Film7	64度	Film18	64度	Film29	63度	Film40	65度
Film8	64度	Film19	65度	Film30	65度	Film41	63度
Film9	65度	Film20	65度	Film31	64度	Film42	68度
Film10	66度	Film21	64度	Film32	66度	Film43	61度
Film11	64度	Film22	66度	Film33	67度	Film44	64度

20

30

【表6】

No.	接触角	No.	接触角	No.	接触角	No.	接触角
Film1	64度	Film12	63度	Film23	64度	Film34	65度
Film2	63度	Film13	65度	Film24	66度	Film35	63度
Film3	65度	Film14	65度	Film25	64度	Film36	64度
Film4	64度	Film15	64度	Film26	63度	Film37	64度
Film5	64度	Film16	65度	Film27	68度	Film38	63度
Film6	64度	Film17	65度	Film28	69度	Film39	64度
Film7	63度	Film18	64度	Film29	64度	Film40	64度
Film8	64度	Film19	65度	Film30	65度	Film41	64度
Film9	65度	Film20	65度	Film31	63度	Film42	68度
Film10	66度	Film21	64度	Film32	66度	Film43	62度
Film11	64度	Film22	63度	Film33	64度	Film44	64度

40

【表 7】

No.	接触角	No.	接触角	No.	接触角	No.	接触角
Film1	45度	Film12	48度	Film23	47度	Film34	48度
Film2	48度	Film13	48度	Film24	47度	Film35	49度
Film3	49度	Film14	45度	Film25	45度	Film36	48度
Film4	48度	Film15	46度	Film26	46度	Film37	49度
Film5	48度	Film16	50度	Film27	52度	Film38	47度
Film6	48度	Film17	49度	Film28	50度	Film39	49度
Film7	52度	Film18	45度	Film29	48度	Film40	46度
Film8	46度	Film19	49度	Film30	53度	Film41	49度
Film9	47度	Film20	50度	Film31	53度	Film42	47度
Film10	47度	Film21	47度	Film32	50度	Film43	49度
Film11	52度	Film22	47度	Film33	46度	Film44	62度

10

【表 8】

No.	接触角	No.	接触角
未露光のPR-3	71度	露光後のPR-3	53度
未露光のPR-4	73度	露光後のPR-4	56度

## 【0174】

20

〔ポジ型現像によるパターンニング試験〕

シリコンウエハー上に、信越化学工業（株）製スピンオンカーボン膜ODL-50（カーボン含有量80質量%）を膜厚200nmで形成した。その上にケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物溶液Sol.11~44を塗布して240℃で60秒間加熱して、膜厚35nmのケイ素含有レジスト下層膜Film11~44を作製した。

## 【0175】

続いて、ケイ素含有レジスト下層膜上に表9記載のポジ現像用ArFレジスト溶液（PR-1）を塗布し、110℃で60秒間ベークして膜厚100nmのフォトレジスト膜を形成した。更にフォトレジスト膜上に表10記載の液浸保護膜（TC-1）を塗布し90℃で60秒間ベークし膜厚50nmの保護膜を形成した（実施例1-1~32、比較例1-1~2）。

30

## 【0176】

次いで、これをArF液浸露光装置（（株）ニコン製；NSR-S610C，NA1.30，0.98/0.65，35度ダイポール偏光照明，6%ハーフトーン位相シフトマスク）で露光し、100℃で60秒間ベーク（PEB）し、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液で30秒間現像し、43nm 1:1のポジ型のラインアンドスペースパターンを得た。

## 【0177】

この寸法を（株）日立ハイテクノロジーズ製電子顕微鏡（CG4000）でパターン倒れ、及び断面形状を（株）日立製作所製電子顕微鏡（S-9380）で測定した（表11）。

40

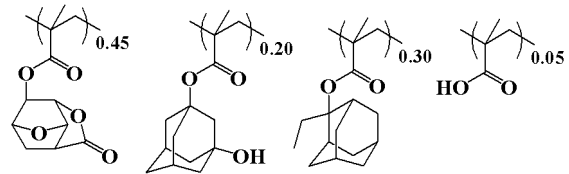
## 【0178】

## 【化5】

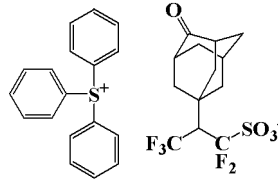
ArFレジストポリマー1:

分子量(Mw) = 7,800

分散度(Mw/Mn) = 1.78

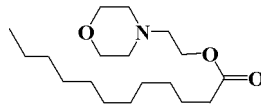


酸発生剤: PAG1



10

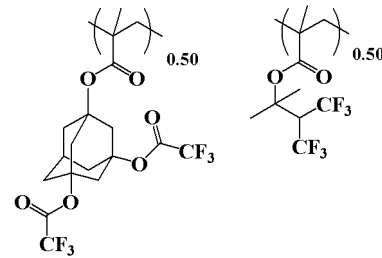
塩基: Quencher



撥水性ポリマー1:

分子量(Mw) = 8,200

分散度(Mw/Mn) = 1.67

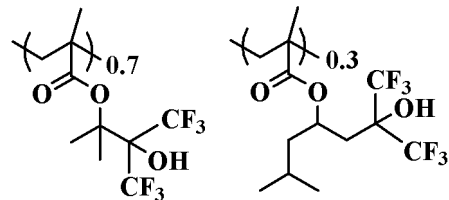


20

保護膜ポリマー

分子量(Mw) = 8,800

分散度(Mw/Mn) = 1.69



30

## 【0179】

## 【表10】

	ポリマー (質量部)	有機溶剤 (質量部)
TC-1	保護膜ポリマー(100)	ジイソアミルエーテル(2700) 2-メチル-1-ブタノール(270)

## 【0180】

【表 1 1】

例	ケイ素含有レジスト下層膜	A r F レジスト	現像後パターン断面形状	パターン倒れ	CA1-CA2
実施例 1-1	Film11	PR-1	垂直形状	なし	4度
実施例 1-2	Film12	PR-1	垂直形状	なし	7度
実施例 1-3	Film13	PR-1	垂直形状	なし	6度
実施例 1-4	Film14	PR-1	垂直形状	なし	6度
実施例 1-5	Film15	PR-1	垂直形状	なし	4度
実施例 1-6	Film16	PR-1	垂直形状	なし	6度
実施例 1-7	Film17	PR-1	垂直形状	なし	9度
実施例 1-8	Film18	PR-1	垂直形状	なし	6度
実施例 1-9	Film19	PR-1	垂直形状	なし	8度
実施例 1-10	Film20	PR-1	垂直形状	なし	6度
実施例 1-11	Film21	PR-1	垂直形状	なし	9度
実施例 1-12	Film22	PR-1	垂直形状	なし	5度
実施例 1-13	Film23	PR-1	垂直形状	なし	8度
実施例 1-14	Film24	PR-1	垂直形状	なし	7度
実施例 1-15	Film25	PR-1	垂直形状	なし	9度
実施例 1-16	Film26	PR-1	垂直形状	なし	8度
実施例 1-17	Film27	PR-1	垂直形状	なし	9度
実施例 1-18	Film28	PR-1	垂直形状	なし	8度
実施例 1-19	Film29	PR-1	垂直形状	なし	8度
実施例 1-20	Film30	PR-1	垂直形状	なし	5度
実施例 1-21	Film31	PR-1	垂直形状	なし	6度
実施例 1-22	Film32	PR-1	垂直形状	なし	6度
実施例 1-23	Film33	PR-1	垂直形状	なし	7度
実施例 1-24	Film34	PR-1	垂直形状	なし	6度
実施例 1-25	Film35	PR-1	垂直形状	なし	7度
実施例 1-26	Film36	PR-1	垂直形状	なし	9度
実施例 1-27	Film37	PR-1	垂直形状	なし	10度
実施例 1-28	Film38	PR-1	垂直形状	なし	5度
実施例 1-29	Film39	PR-1	垂直形状	なし	8度
実施例 1-30	Film40	PR-1	垂直形状	なし	8度
実施例 1-31	Film41	PR-1	垂直形状	なし	8度
実施例 1-32	Film42	PR-1	垂直形状	なし	7度
比較例 1-1	Film43	PR-1	垂直形状	なし	8度
比較例 1-2	Film44	PR-1	垂直形状	なし	7度

## 【0181】

表 1 1 に示されているように、ケイ素含有レジスト下層膜の接触角 (CA1) とポジ現像用フォトリソグレイド塗布、剥離後のケイ素含有レジスト下層膜の接触角 (CA2) の間の変化量が 10 度以下であるケイ素含有レジスト下層膜をレジスト下層膜として使用したところ、ポジ現像では垂直形状のレジスト断面を得ることができた。そして、パターン倒れないことが認められた。

## 【0182】

[ネガ型現像によるパターンニング試験]

シリコンウエハー上に、信越化学工業(株)製スピンオンカーボン膜 ODL-50 (カーボン含有量 80 質量%) を膜厚 200 nm で形成した。その上にケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物溶液 Sol. 11~44 を塗布して 240 で 60 秒間加熱して、膜厚

10

20

30

40

50

35 nmのケイ素含有レジスト下層膜 Film 11 ~ 44 を作製した。

【0183】

続いて、ケイ素含有レジスト下層膜上に表12記載のネガ現像用ArFレジスト溶液（PR-3）を塗布し、100 で60秒間ベークして膜厚100 nmのフォトレジスト膜を形成した。このフォトレジスト膜上に表10記載の液浸保護膜（TC-1）を塗布し90 で60秒間ベークし膜厚50 nmの保護膜を形成した（実施例2-1~32、比較例2-1~2）。

【0184】

次いで、ArF液浸露光装置（（株）ニコン製；NSR-S610C，NA1.30、0.98/0.65、35度ダイポール偏光照明、6%ハーフトーン位相シフトマスク）で露光し、100 で60秒間ベーク（PEB）し、30 rpmで回転させながら現像ノズルから現像液として酢酸ブチルを3秒間吐出し、その後回転を止めてパドル現像を27秒間行い、ジソアミルエーテルでリンス後スピンドライし、100 で20秒間ベークしてリンス溶剤を蒸発させた。

【0185】

このパターンングにより、43 nm 1:1のネガ型のラインアンドスペースパターンを得た。この寸法を（株）日立ハイテクノロジーズ製電子顕微鏡（CG4000）でパターン倒れを、断面形状を（株）日立製作所製電子顕微鏡（S-4700）で測定した（表13）。

【0186】

【表12】

No.	ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基 (質量部)	撥水性ポリマー (質量部)	溶媒 (質量部)
PR-3	ArFレジストポリマー2 (100)	PAG2 (7.0)	Quencher (1.0)	なし	PGMEA (2, 500)
PR-4	ArFレジストポリマー3 (100)	PAG2 (7.0)	Quencher (1.0)	なし	PGMEA (2, 500)
PR-5	ArFレジストポリマー3 (100)	PAG2 (10.0)	Quencher (2.0)	撥水性ポリマー1 (4.0)	PGMEA (2, 500)

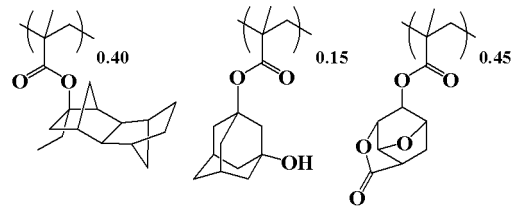
【0187】

## 【化6】

ArFレジストポリマー2：

分子量(Mw) = 8,600

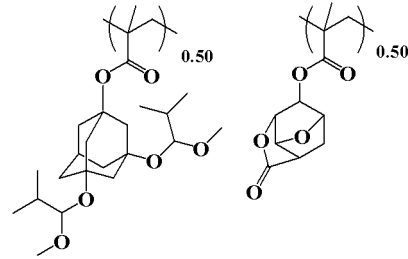
分散度(Mw/Mn) = 1.88



ArFレジストポリマー3：

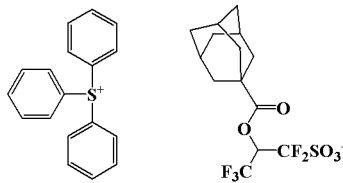
分子量(Mw) = 8,900

分散度(Mw/Mn) = 1.93



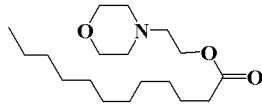
10

酸発生剤：PAG2



20

塩基：Quencher



【0188】

【表 1 3】

例	ケイ素含有レジスト下層膜	ArFレジスト	現像後パターン断面形状	パターン倒れ	CA3-CA4
実施例 2-1	Film11	PR-3	垂直形状	なし	12度
実施例 2-2	Film12	PR-3	垂直形状	なし	15度
実施例 2-3	Film13	PR-3	垂直形状	なし	17度
実施例 2-4	Film14	PR-3	垂直形状	なし	20度
実施例 2-5	Film15	PR-3	垂直形状	なし	18度
実施例 2-6	Film16	PR-3	垂直形状	なし	15度
実施例 2-7	Film17	PR-3	垂直形状	なし	16度
実施例 2-8	Film18	PR-3	垂直形状	なし	19度
実施例 2-9	Film19	PR-3	垂直形状	なし	16度
実施例 2-10	Film20	PR-3	垂直形状	なし	15度
実施例 2-11	Film21	PR-3	垂直形状	なし	17度
実施例 2-12	Film22	PR-3	垂直形状	なし	16度
実施例 2-13	Film23	PR-3	垂直形状	なし	17度
実施例 2-14	Film24	PR-3	垂直形状	なし	19度
実施例 2-15	Film25	PR-3	垂直形状	なし	19度
実施例 2-16	Film26	PR-3	垂直形状	なし	17度
実施例 2-17	Film27	PR-3	垂直形状	なし	16度
実施例 2-18	Film28	PR-3	垂直形状	なし	19度
実施例 2-19	Film29	PR-3	垂直形状	なし	16度
実施例 2-20	Film30	PR-3	垂直形状	なし	18度
実施例 2-21	Film31	PR-3	垂直形状	なし	10度
実施例 2-22	Film32	PR-3	垂直形状	なし	16度
実施例 2-23	Film33	PR-3	垂直形状	なし	18度
実施例 2-24	Film34	PR-3	垂直形状	なし	17度
実施例 2-25	Film35	PR-3	垂直形状	なし	16度
実施例 2-26	Film36	PR-3	垂直形状	なし	16度
実施例 2-27	Film37	PR-3	垂直形状	なし	15度
実施例 2-28	Film38	PR-3	垂直形状	なし	16度
実施例 2-29	Film39	PR-3	垂直形状	なし	15度
実施例 2-30	Film40	PR-3	垂直形状	なし	17度
実施例 2-31	Film41	PR-3	垂直形状	なし	15度
実施例 2-32	Film42	PR-3	垂直形状	なし	21度
比較例 2-1	Film43	PR-3	垂直形状	なし	13度
比較例 2-2	Film44	PR-3	垂直形状	倒れあり	2度

## 【0189】

表 1 3 に示されているように、ネガ現像用フォトリソレジスト塗布、剥離後のケイ素含有レジスト下層膜の接触角 (CA3) とネガ現像用フォトリソレジスト塗布、露光、剥離後のケイ素含有レジスト下層膜の接触角 (CA4) との間の変化量が 10 度以上あるケイ素含有レジスト下層膜をレジスト下層膜として使用したところ、ネガ現像では垂直形状のレジスト断面を得ることができた。そして、パターン倒れのないことが認められた。一方、酸脱離基で置換された有機基を含まない比較例 2-2 のネガ現像では、接触角の変化量が小さくパターンの倒れが発生した。

## 【0190】

[パターンニング試験：現像液]

上記の実施例 2 で示された現像液 (酢酸ブチル) の代わりに、以下に示した現像液を用いて ArF レジストを用いて、実施例 2 と同様手順で、ケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物溶液 Sol. 11 を用いて Film11 の 43 nm 1 : 1 のネガ型のラインアンドスペースパターンを得た。その結果を表 1 4 に示す。各種現像液を用いても断面が垂直形

10

20

30

40

50

状を有するレジストパターンを得ることができた（実施例 3 - 1 ~ 6）。

【 0 1 9 1 】

【 表 1 4 】

	ケイ素含有 中間膜	ArF レジスト	現像液	現像後 パターン断面形状	パターン倒れ
実施例3-1	Film11	PR-3	2-ヘプタノン	垂直形状	なし
実施例3-2	Film11	PR-3	安息香酸メチル	垂直形状	なし
実施例3-3	Film11	PR-4	安息香酸エチル	垂直形状	なし
実施例3-4	Film11	PR-4	酢酸フェニル	垂直形状	なし
実施例3-5	Film11	PR-5	酢酸ベンジル	垂直形状	なし
実施例3-6	Film11	PR-5	フェニル酢酸メチル	垂直形状	なし

10

【 0 1 9 2 】

【パターンエッチング試験：ポジ型パターン】

実施例 1 と同様にして、ケイ素含有レジスト下層膜 Film 11 ~ 40、43 を作製し、このケイ素含有レジスト下層膜上に表 9 記載のポジ現像用 ArF レジスト溶液（PR - 1）を塗布し、110 で 60 秒間ベークして膜厚 100 nm のフォトレジスト膜を形成した。更にフォトレジスト膜上に表 10 記載の液浸保護膜（TC - 1）を塗布し 90 で 60 秒間ベークし膜厚 50 nm の保護膜を形成した（実施例 4 - 1 ~ 10、21 ~ 30、比較例 4 - 1）。

20

【 0 1 9 3 】

上記とは別に、ケイ素含有レジスト下層膜上に表 9 記載のポジ現像用 ArF レジスト溶液（PR - 2）を塗布し、110 で 60 秒間ベークして膜厚 100 nm のフォトレジスト膜を形成した（実施例 4 - 11 ~ 20）。

【 0 1 9 4 】

上記のようにして作製したポジ型現像によるレジストパターンをマスクにして、ケイ素含有レジスト下層膜の加工を、下記条件（1）でドライエッチングし、次いで下記条件（2）でドライエッチングし、スピンオンカーボン膜にパターンを転写することで行った。得られたパターンの断面形状を（株）日立製作所製電子顕微鏡（S - 9380）で、パターンラフネスを（株）日立ハイテクノロジーズ製電子顕微鏡（CG4000）でそれぞれ形状を比較し表 15 にまとめた。

30

【 0 1 9 5 】

（1）CHF<sub>3</sub> / CF<sub>4</sub> 系ガスでのエッチング条件

装置：東京エレクトロン（株）製ドライエッチング装置 Telius SP

エッチング条件（1）：

チャンパー圧力	10 Pa
Upper / Lower RF パワー	500 W / 300 W
CHF <sub>3</sub> ガス流量	50 ml / min
CF <sub>4</sub> ガス流量	150 ml / min
Ar ガス流量	100 ml / min
処理時間	40 sec

40

【 0 1 9 6 】

（2）O<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> 系ガスでのエッチング条件

装置：東京エレクトロン（株）製ドライエッチング装置 Telius SP

エッチング条件（2）：

チャンパー圧力	2 Pa
Upper / Lower RF パワー	1000 W / 300 W
O <sub>2</sub> ガス流量	300 ml / min
N <sub>2</sub> ガス流量	100 ml / min
Ar ガス流量	100 ml / min

50

処理時間

30sec

【0197】

【表15】

例	ケイ素含有レジスト下層膜	ArFレジスト	ドライエッチング後スピンオンカーボン膜のパターン断面形状	パターンラフネス
実施例4-1	Film11	PR-1	垂直形状	1.7nm
実施例4-2	Film12	PR-1	垂直形状	1.5nm
実施例4-3	Film13	PR-1	垂直形状	2.0nm
実施例4-4	Film14	PR-1	垂直形状	1.7nm
実施例4-5	Film15	PR-1	垂直形状	1.6nm
実施例4-6	Film16	PR-1	垂直形状	1.9nm
実施例4-7	Film17	PR-1	垂直形状	1.6nm
実施例4-8	Film18	PR-1	垂直形状	2.2nm
実施例4-9	Film19	PR-1	垂直形状	1.8nm
実施例4-10	Film20	PR-1	垂直形状	1.7nm
実施例4-11	Film21	PR-2	垂直形状	1.8nm
実施例4-12	Film22	PR-2	垂直形状	1.8nm
実施例4-13	Film23	PR-2	垂直形状	1.6nm
実施例4-14	Film24	PR-2	垂直形状	2.1nm
実施例4-15	Film25	PR-2	垂直形状	2.1nm
実施例4-16	Film26	PR-2	垂直形状	1.9nm
実施例4-17	Film27	PR-2	垂直形状	2.0nm
実施例4-18	Film28	PR-2	垂直形状	1.6nm
実施例4-19	Film29	PR-2	垂直形状	2.1nm
実施例4-20	Film30	PR-2	垂直形状	1.7nm
実施例4-21	Film31	PR-1	垂直形状	1.5nm
実施例4-22	Film32	PR-1	垂直形状	2.1nm
実施例4-23	Film33	PR-1	垂直形状	2.0nm
実施例4-24	Film34	PR-1	垂直形状	2.1nm
実施例4-25	Film35	PR-1	垂直形状	1.9nm
実施例4-26	Film36	PR-1	垂直形状	1.9nm
実施例4-27	Film37	PR-1	垂直形状	1.6nm
実施例4-28	Film38	PR-1	垂直形状	2.0nm
実施例4-29	Film39	PR-1	垂直形状	2.1nm
実施例4-30	Film40	PR-1	垂直形状	1.9nm
比較例4-1	Film43	PR-1	垂直形状	4.1nm

【0198】

本発明では、表15に示されているように現像後のレジスト形状、スピンオンカーボン膜加工後の断面形状およびパターンラフネスも良好であることが認められた。一方、比較例として、ケイ素化合物だけで形成されているケイ素含有膜（比較例4-1）では、表面付近に偏在している成分のエッチング耐性が比較的強いいため、上層レジストパターンをマスクとしてレジスト下層膜をドライエッチング加工している際、上層レジストがダメージを受けてしまい最終的なスピンオンカーボン膜加工後のパターンラフネスとして観測された。

【0199】

[パターンエッチング試験：ネガ型パターン]

10

20

30

40

50

実施例 2 と同様に、ケイ素含有レジスト下層膜 Film 11 ~ 40、43 を作製し、このケイ素含有レジスト下層膜上に表 12 記載のネガ現像用 ArF レジスト溶液 (PR - 3、PR - 4) を塗布し、100 で 60 秒間ベークして膜厚 100 nm のフォトレジスト膜を形成した。このフォトレジスト膜上に表 10 記載の液浸保護膜 (TC - 1) を塗布し 90 で 60 秒間ベークし膜厚 50 nm の保護膜を形成した (実施例 5 - 1 ~ 20、29、30、比較例 5 - 1)。

【0200】

上記とは別に、ケイ素含有レジスト下層膜上に表 12 記載のネガ現像用 ArF レジスト溶液 (PR - 5) を塗布し、110 で 60 秒間ベークして膜厚 100 nm のフォトレジスト膜を形成した (実施例 5 - 21 ~ 28)。

【0201】

上記のようにして作製したネガ型現像によるレジストパターンをマスクにして、ケイ素含有レジスト下層膜の加工を、上記条件 (1) でドライエッチングし、次いで上記条件 (2) でドライエッチングし、スピノンカーボン膜にパターンを転写することで行った。得られたパターンの断面形状を (株) 日立製作所製電子顕微鏡 (S - 9380) で、パターンラフネスを (株) 日立ハイテクノロジーズ製電子顕微鏡 (CG4000) でそれぞれ形状を比較し表 16 にまとめた。

【0202】

【表 16】

例	ケイ素含有レジスト下層膜膜	ArFレジスト	ドライエッチング後スピンオンカーボン膜のパターン断面形状	パターンラフネス
実施例 5-1	Film11	PR-3	垂直形状	1.7nm
実施例 5-2	Film12	PR-3	垂直形状	1.8nm
実施例 5-3	Film13	PR-3	垂直形状	1.8nm
実施例 5-4	Film14	PR-3	垂直形状	2.2nm
実施例 5-5	Film15	PR-3	垂直形状	1.7nm
実施例 5-6	Film16	PR-3	垂直形状	1.7nm
実施例 5-7	Film17	PR-3	垂直形状	1.5nm
実施例 5-8	Film18	PR-3	垂直形状	2.1nm
実施例 5-9	Film19	PR-3	垂直形状	1.5nm
実施例 5-10	Film20	PR-3	垂直形状	1.7nm
実施例 5-11	Film21	PR-4	垂直形状	1.7nm
実施例 5-12	Film22	PR-4	垂直形状	2.1nm
実施例 5-13	Film23	PR-4	垂直形状	1.7nm
実施例 5-14	Film24	PR-4	垂直形状	1.9nm
実施例 5-15	Film25	PR-4	垂直形状	1.9nm
実施例 5-16	Film26	PR-4	垂直形状	2.2nm
実施例 5-17	Film27	PR-4	垂直形状	1.6nm
実施例 5-18	Film28	PR-4	垂直形状	1.9nm
実施例 5-19	Film29	PR-4	垂直形状	1.6nm
実施例 5-20	Film30	PR-4	垂直形状	2.0nm
実施例 5-21	Film31	PR-5	垂直形状	2.0nm
実施例 5-22	Film32	PR-5	垂直形状	2.1nm
実施例 5-23	Film33	PR-5	垂直形状	2.0nm
実施例 5-24	Film34	PR-5	垂直形状	2.0nm
実施例 5-25	Film35	PR-5	垂直形状	1.8nm
実施例 5-26	Film36	PR-5	垂直形状	1.6nm
実施例 5-27	Film37	PR-5	垂直形状	2.0nm
実施例 5-28	Film38	PR-5	垂直形状	2.0nm
実施例 5-29	Film39	PR-3	垂直形状	2.2nm
実施例 5-30	Film40	PR-3	垂直形状	2.1nm
比較例 5-1	Film43	PR-3	垂直形状	4.5nm

## 【0203】

本発明では、表 16 に示されているように現像後のレジスト形状、スピンオンカーボン膜加工後の断面形状およびパターンラフネスも良好であることが認められた。一方、比較例として、ケイ素化合物だけで形成されているケイ素含有膜（比較例 5-1）では、表面付近に偏在している成分のエッチング耐性が比較的強いいため、上層レジストパターンをマスクとしてレジスト下層膜をドライエッチング加工している際、上層レジストがダメージを受けてしまい最終的なスピンオンカーボン膜加工後のパターンラフネスとして観測された。

## 【0204】

以上説明したように、本発明では、ネガ現像において得られる親水性有機化合物で形成されるレジストパターンに適用できるだけでなく、従来のポジ現像で得られる疎水性化合物からなるレジストパターンにも適用できるケイ素含有レジスト下層膜形成用組成物、及

びそれを用いたパターン形成方法を提供することができる。

【0205】

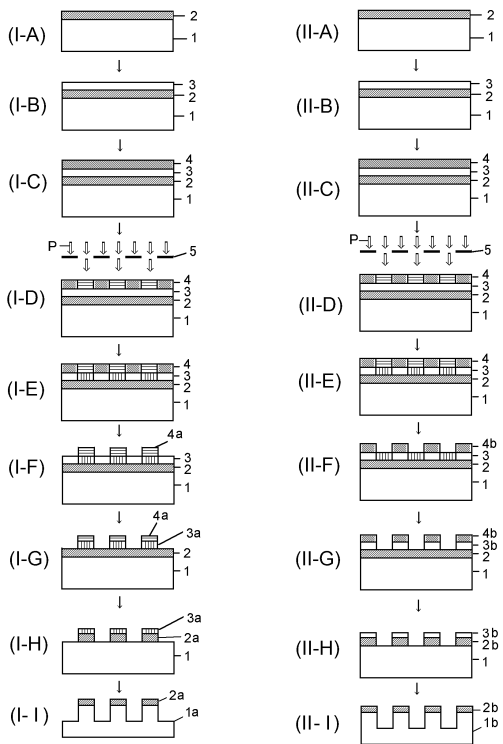
なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【符号の説明】

【0206】

1 ... 被加工体、 1 a ... ネガ型パターン、 1 b ... ポジ型パターン、 2 ... 有機下層膜、 2 a ... ネガ型有機下層膜パターン、 2 b ... ポジ型有機下層膜パターン、 3 ... ケイ素含有レジスト下層膜、 3 a ... ネガ型ケイ素含有レジスト下層膜パターン、 3 b ... ポジ型ケイ素含有レジスト下層膜パターン、 4 ... フォトリソグレイド膜、 4 a ... ネガ型レジストパターン、 4 b ... ポジ型レジストパターン。

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 矢野 俊治

新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

(72)発明者 八木橋 不二夫

新潟県上越市頸城区西福島28番地1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

審査官 石附 直弥

(56)参考文献 特開2009-126940(JP,A)

特開2010-085893(JP,A)

特開2012-237975(JP,A)

特開2004-295104(JP,A)

特開2007-163846(JP,A)

特開2001-166490(JP,A)

特開2007-226170(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/00 - 7/18

G03F 7/26 - 7/42