

(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
2017年9月14日(14.09.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/154545 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
G03F 7/32 (2006.01) C08G 77/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/006231
- (22) 国際出願日: 2017年2月20日(20.02.2017)
- (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 2016-047353 2016年3月10日(10.03.2016) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社 (JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 庵野 祐亮(ANNO Yuusuke); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 瀬古 智昭(SEKO Tomoaki); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 錦織 克聡(NISHIKORI Katsuaki); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: FILM FORMATION MATERIAL FOR RESIST PROCESS, PATTERN FORMATION METHOD, AND POLYMER

(54) 発明の名称: レジストプロセス用膜形成材料、パターン形成方法及び重合体

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a film formation material for a resist process in which it is possible to form a silicon-containing film that has exceptional adhesion to resist films, the resist patterns having excellent shape and the incidence of collapse being low; a pattern formation method in which the film formation material for a resist process is used; and a polymer suitable as such a film formation material for a resist process. This film formation material for a resist process contains a polymer having structural units derived from silane monomers that have two or more protected alcoholic hydroxyl groups, and an organic solvent. This pattern formation method is provided with: a step for forming a silicon-containing film on at least one surface of a substrate using a film formation material for a resist process; a step for forming a resist film on the surface of the silicon-containing film opposite to the substrate using a radiation-sensitive resin composition that includes a radiation-sensitive acid generator and a polymer having an acid-dissociative group; a step for exposing the resist film; and a step for developing the exposed resist film.

(57) 要約: レジスト膜との密着性に優れ、レジストパターンの形状が良好で倒れが少ないシリコン含有膜を形成することができるレジストプロセス用膜形成材料、これを用いたパターン形成方法、及びこのようなレジストプロセス用膜形成材料として好適な重合体の提供を目的とする。本発明のレジストプロセス用膜形成材料は、保護された2つ以上のアルコール性水酸基を有するシランモノマーに由来する構造単位を有する重合体、及び有機溶媒を含有する。本発明のパターン形成方法は、レジストプロセス用膜形成材料により、基板の少なくとも一方の面側に、シリコン含有膜を形成する工程と、酸解離性基を有する重合体及び感放射線性酸発生体を含む感放射線性樹脂組成物により、上記シリコン含有膜の上記基板とは反対の面側に、レジスト膜を形成する工程と、上記レジスト膜を露光する工程と、上記露光されたレジスト膜を現像する工程とを備える。

WO 2017/154545 A1

明 細 書

発明の名称：

レジストプロセス用膜形成材料、パターン形成方法及び重合体

技術分野

[0001] 本発明は、レジストプロセス用膜形成材料、パターン形成方法及び重合体に関する。

背景技術

[0002] 半導体用素子等のパターン形成には、被加工基板上に有機系の反射防止膜を介して積層されたレジスト膜を露光及び現像し、得られたレジストパターンをマスクとしてエッチングを行うレジストプロセスが多用されている。このようなレジストプロセスにおいては、半導体素子等の高集積化、すなわちレジストパターンの微細化に伴い、現像の際又は現像後にレジストパターンが剥離してしまう現象が生じやすくなっている。また、レジスト膜と有機系反射防止膜とはエッチング速度の差が小さい。このため、レジスト膜の微細化及び薄膜化に伴い、レジストパターンをマスクとしたエッチングによっては、有機系反射防止膜で被覆された被加工基板の微細加工ができないという不都合がある。

[0003] そこで、レジスト膜と有機系反射防止膜との間に無機系のレジスト中間膜を設ける多層レジストプロセス技術が検討されている（国際公開第2006/126406号参照）。この多層レジストプロセスは、まずレジストパターンをマスクとしてレジスト中間膜をエッチングし、得られたレジスト中間膜のパターンをマスクとしてレジスト下層膜をエッチングして、レジスト下層膜のパターンをマスクとして被加工基板をエッチングする方法である。

[0004] 一方、化学増幅型レジスト材料の特徴を利用し解像力を高める技術として、現像液にアルカリ水溶液よりも極性の低い有機溶媒を用い、露光部をパターンとして形成する技術が開示されている（特開2000-199953号公報参照）。このような現像後に露光部がパターンとして残るネガ現像プロ

セスと、現像後に未露光部がパターンとして残るポジ現像プロセスでは、パターンとして残るレジストの性状が異なる為、それぞれのプロセスに適した多層レジストプロセス用レジスト中間膜は一般的に異なる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2006／126406号

特許文献2：特開2000－199953号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] パターンの微細化が進むにつれて、上記レジスト中間膜に対してより高い性能が求められるようになってきた。

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、レジスト膜との密着性に優れ、レジストパターンの形状が良好で倒れが少ないレジスト中間膜（シリコン含有膜）を形成することができるレジストプロセス用膜形成材料、これを用いたパターン形成方法、及びこのようなレジストプロセス用膜形成材料として好適な重合体を提供することである。

課題を解決するための手段

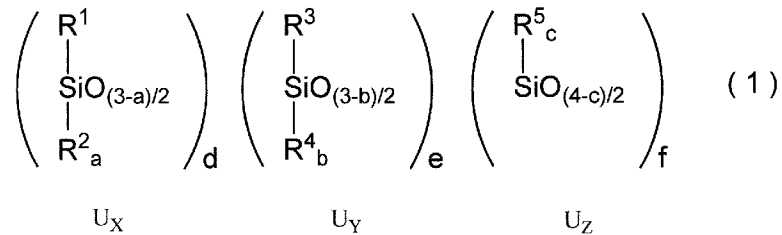
[0007] 上記課題を解決するためになされた本発明は、保護された2つ以上のアルコール性水酸基を有するシランモノマーに由来する構造単位を有する重合体、及び有機溶媒を含有するレジストプロセス用膜形成材料である。

[0008] 上記課題を解決するためになされた別の発明は、上記レジストプロセス用膜形成材料により、基板の少なくとも一方の面側に、シリコン含有膜を形成する工程と、酸解離性基を有する重合体及び感放射線性酸発生体を含む感放射線性樹脂組成物により、上記シリコン含有膜の上記基板とは反対の面側に、レジスト膜を形成する工程と、上記レジスト膜を露光する工程と、上記露光されたレジスト膜を現像する工程とを備えるパターン形成方法である。

[0009] 上記課題を解決するためになされた別の発明は、下記式（1）で表される

構造を有する重合体である。

[化1]



(式(1)中、

R^1 は、保護された2つ以上のアルコール性水酸基を含む1価の有機基、又は保護された1つのアルコール性水酸基を含む1価の有機基である。

R^2 は、保護された2つ以上のアルコール性水酸基を含む1価の有機基、保護された1つのアルコール性水酸基を含む1価の有機基、水素原子、ヒドロキシ基、又は保護されたアルコール性水酸基を有さない置換若しくは非置換の炭素数1～20の1価の炭化水素基である。 a は、0又は1である。但し、 R^1 が保護された1つのアルコール性水酸基を含む1価の有機基である場合は、 a は1である。

R^3 は、保護されたアルコール性水酸基を有さない、光吸収性基を有する1価の有機基である。

R^4 は、水素原子、ヒドロキシ基、保護されたアルコール性水酸基を有さない置換又は非置換の炭素数1～20の1価の炭化水素基である。 b は、0又は1である。

R^5 は、保護されたアルコール性水酸基を有さない、非光吸収性の置換若しくは非置換の1価の脂肪族炭化水素基である。 c は、0～2の整数である。 c が2の場合、複数の R^5 は、同一でも異なってもよい。

d は、上記重合体を構成する全構造単位に対する構造単位 U_X のモル比率を表す。

e は、上記重合体を構成する全構造単位に対する構造単位 U_Y のモル比率を表す。

f は、上記重合体を構成する全構造単位に対する構造単位 U_Z のモル比率を

表す。

d、e 及び f は、それぞれ $0 < d < 1$ 、 $0 \leq e < 1$ 及び $0 \leq f < 1$ を満たし、かつ $d + e + f \leq 1$ である。)

発明の効果

[0010] 本発明のレジストプロセス用膜形成材料によれば、レジスト膜との密着性に優れ、レジストパターンの形状が良好で倒れが少ないシリコン含有膜を形成することができる。

しかも、当該レジストプロセス用膜形成材料から得られるシリコン含有膜は、レジスト組成物の溶媒に対する耐性、反射防止性及びエッチング耐性にも優れる。

本発明のパターン形成方法によれば、上記レジストプロセス用膜形成材料により形成された優れたシリコン含有膜を用いることにより、優れたレジストパターンを形成することができる。

本発明の重合体は、レジスト膜との密着性に優れ、レジストパターンの形状が良好で倒れが少ないシリコン含有膜を形成することができるレジストプロセス用膜形成材料の主成分などとして好適に用いることができる。

従って、これらは、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造等に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明のレジストプロセス用膜形成材料、パターン形成方法及び重合体を実施するための実施形態について説明する。

[0012] <レジストプロセス用膜形成材料>

本発明の一実施形態に係るレジストプロセス用膜形成材料（以下、単に「膜形成材料」と称することもある）は、[A] 保護された2つ以上のアルコール性水酸基を有するシランモノマーに由来する構造単位を有する重合体、及び[B] 有機溶媒を含有する。当該膜形成材料は、本発明の効果を損なわない範囲において、[C] 窒素含有化合物、[D] 酸発生剤、[E] 水等の任意成分を含有していてもよい。但し、[C] 窒素含有化合物、[D] 酸発

生剤、〔E〕水等の各任意成分は、含有されていなくてもよい。以下、各成分について詳述する。

[0013] <〔A〕重合体>

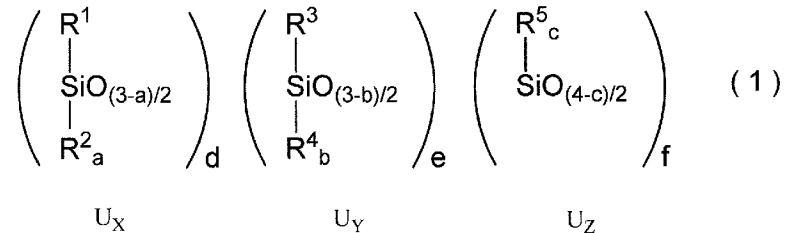
〔A〕重合体は、保護された2つ以上のアルコール性水酸基を有するシランモノマーに由来する構造単位を有する。当該膜形成材料からシリコン含有膜を形成し、レジストパターンを形成する場合、以下の理由によりレジストパターンとの優れた密着性を有し、現像の際のパターン倒れを抑制することができるかと推察される。但し、本発明が上記効果を奏する理由は、以下の理由に限定されるものではない。本発明において、保護されたアルコール性水酸基は、酸解離性の保護基により保護されたアルコール性水酸基であることが好ましい。

[0014] シリコン含有膜の表面に積層されるレジスト膜は、通常、感放射線性酸発生体（以下、単に「酸発生剤」と称することもある）を含有する感放射線性組成物などにより形成される。このため、レジスト膜に対する露光の際にレジスト膜中で酸が発生する。このとき、シリコン含有膜表面においても、上記酸によって〔A〕重合体中の上記構造単位のアルコール性水酸基が脱保護され、露光部分のシリコン含有膜（以下、「レジスト中間膜」、「レジスト下層膜」等と称することもある。）表面が親水化される。現像液として有機溶媒を用いたネガ型現像を行う場合、上述のように露光部分のシリコン含有膜表面が親水化されているため、露光部分において、親水化されているレジスト膜（レジストパターン）とシリコン含有膜との密着性が高まり、現像の際のパターン倒れを抑制することができるかと推察される。特に、〔A〕重合体が有する上記構造単位は、保護された2つ以上のアルコール性水酸基を有するため、効果的に親水性を高めることができ、パターン倒れの抑制能が優れると推察される。なお、表面エネルギーの低い物質は気相界面に偏在するため、保護されていないアルコール性水酸基等の親水性基を有する重合体を用いて膜を形成した場合、この親水性基は表面には偏在しない。これに対して、保護された2つ以上のアルコール性水酸基を有するシランモノマーに由

来する構造単位を有する〔A〕重合体を用いることにより、露光後の膜表面の効果的な親水化を図ることができ、レジストパターンとの密着性を高めることができる」と推察される。

[0015] 〔A〕重合体は、例えば下記式（１）で表される構造を有する。

[0016] [化2]



[0017] 上記式（１）中、

R^1 は、保護された２つ以上のアルコール性水酸基を含む１価の有機基、又は保護された１つのアルコール性水酸基を含む１価の有機基である。

R^2 は、保護された２つ以上のアルコール性水酸基を含む１価の有機基、保護された１つのアルコール性水酸基を含む１価の有機基、水素原子、ヒドロキシ基、又は保護されたアルコール性水酸基を有さない置換若しくは非置換の炭素数１～２０の１価の炭化水素基である。 a は、０又は１である。但し、 R^1 が保護された１つのアルコール性水酸基を含む１価の有機基である場合は、 a は１である。

R^3 は、保護されたアルコール性水酸基を有さない、光吸収性基を有する１価の有機基である。

R^4 は、水素原子、ヒドロキシ基、保護されたアルコール性水酸基を有さない置換又は非置換の炭素数１～２０の１価の炭化水素基である。 b は、０又は１である。

R^5 は、保護されたアルコール性水酸基を有さない、非光吸収性の置換若しくは非置換の１価の脂肪族炭化水素基である。 c は、０～２の整数である。 c が２の場合、複数の R^5 は、同一でも異なってもよい。

d は、上記重合体を構成する全構造単位に対する構造単位 U_X のモル比率を表す。

e は、上記重合体を構成する全構造単位に対する構造単位 U_Y のモル比率を表す。

f は、上記重合体を構成する全構造単位に対する構造単位 U_Z のモル比率を表す。

d、e 及び f は、それぞれ $0 < d < 1$ 、 $0 \leq e < 1$ 及び $0 \leq f < 1$ を満たし、かつ $d + e + f \leq 1$ である。

[0018] 上記式 (1) で表される構造は、構造単位 U_X 以外に、構造単位 U_Y をさらに有してもよい。即ち、上記式 (1) 中、 $0 < d < 1$ かつ $0 < e < 1$ であってもよい。

[0019] 上記式 (1) 中、構造単位 U_Y をさらに有することで、光吸収性基を含むことにより、基盤反射率を低くすることができ、良好なレジストパターンを得ることができる。

[0020] 上記式 (1) で表される構造は、構造単位 U_X 及び構造単位 U_Y 以外に、構造単位 U_Z をさらに有してもよい。即ち、上記式 (1) 中、 $0 < d < 1$ かつ $0 < f < 1$ であってもよいし、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 1$ 、かつ $0 < f < 1$ であってもよい。

[0021] 上記式 (1) 中、構造単位 U_Z をさらに有することで、重合体のケイ素含有割合が増加し、酸素ガスエッチング耐性を向上させることなどができる。

[0022] 以下、上記式 (1) で表される各構造単位について説明する。

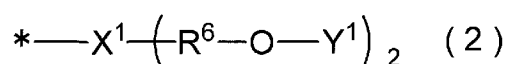
[0023] [構造単位 U_X]

上記構造単位 U_X は、保護された 2 つ以上のアルコール性水酸基を有するシランモノマーに由来する構造単位である。

[0024] (保護された 2 つ以上のアルコール性水酸基を含む 1 価の有機基)

上記式 (1) 中、 R^1 及び R^2 で表される保護された 2 つ以上のアルコール性水酸基を含む 1 価の有機基としては、例えば下記式 (2) で表される基を挙げることができる。

[0025] [化3]



- [0026] 上記式(2)中、 X^1 は、炭素数1～20の3価の有機基である。 R^6 は、それぞれ独立して、単結合、又は置換若しくは非置換の炭素数1～10の2価の炭化水素基である。 Y^1 は、それぞれ独立して1価の保護基であるか、2つの Y^1 が互いに結合して2価の保護基を形成していてもよい。 $*$ は、結合部位を示す。
- [0027] 上記 X^1 で表される炭素数1～20の3価の有機基としては、炭素数1～20の3価の炭化水素基、この炭化水素基の炭素-炭素間又は末端にヘテロ原子含有基を含む基、及びこれらの基の水素原子の一部又は全部を置換基で置換した基等が挙げられる。
- [0028] 上記炭素数1～20の3価の炭化水素基としては、炭素数1～20の3価の脂肪族炭化水素基、及び炭素数6～20の3価の芳香族炭化水素基を挙げることができる。なお、 X^1 が炭素数6～20の3価の芳香族炭化水素基である場合、 R^6 は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数1～10の2価の炭化水素基とすることができる。
- [0029] 炭素数1～20の3価の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～20の3価の鎖状炭化水素基や、炭素数3～20の3価の脂環式炭化水素基を挙げることができる。
- [0030] 炭素数1～20の3価の鎖状炭化水素基としては、例えば
メタントリイル基、エタントリイル基、プロパントリイル基、ブタントリイル基、ペンタントリイル基等のアルカントリイル基、
エテントリイル基、プロペントリイル基、ブテントリイル基、ペンテントリイル基等のアルケントリイル基、
プロピントリイル基、ブチントリイル基、ペンチントリイル基等のアルキントリイル基等を挙げることができる。
- [0031] 炭素数3～20の3価の脂環式炭化水素基としては、例えば
シクロプロパントリイル基、シクロペンタントリイル基、シクロヘキサントリイル基等のシクロアルカントリイル基、
シクロプロペントリイル基、シクロペンテントリイル基、シクロヘキセン

トリイル基等のシクロアルケントリイル基、

ノルボルナントリイル基、アダマンタントリイル基、ノルボルネントリイル基等の3価の橋かけ環炭化水素基等を挙げることができる。

[0032] 炭素数6～20の3価の芳香族炭化水素基としては、例えばベンゼントリイル基、ナフタレントリイル基、アントラセントリイル基等を挙げることができる。

[0033] 上記ヘテロ原子含有基とは、構造中に2価以上のヘテロ原子を有する基をいう。上記ヘテロ原子含有基はヘテロ原子を1個有していてもよく、2個以上有していてもよい。また、上記ヘテロ原子含有基は、1個のヘテロ原子のみから構成されるものであってもよい。

[0034] 上記ヘテロ原子含有基が有する2価以上のヘテロ原子としては、2価以上の原子価を有するヘテロ原子であれば特に限定されず、例えば酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子等が挙げられる。

[0035] 上記ヘテロ原子含有基としては、例えば

—O—、—S—、—SO—、—SO₂—、—SO₂O—、—SO₃—等のヘテロ原子のみからなる基、

—CO—、—COO—、—COS—、—CONH—、—OCO—、—OCOS—、—OCONH—、—SCONH—、—SCSNH—、—SCSS—等の炭素原子とヘテロ原子とを組み合わせた基などが挙げられる。なお、上記X¹で表される有機基の炭素数には、これらのヘテロ原子含有基中の炭素数も含まれる。以下、有機基の炭素数について、同様である。

[0036] 上記置換基としては、例えばハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基等が挙げられる。なお、上記X¹で表される有機基の炭素数には、これらの置換基中の炭素数も含まれる。以下、有機基の炭素数について、同様である。

[0037] 上記X¹で表される基としては、置換又は非置換の3価の炭化水素基が好ましく、置換又は非置換の3価の脂肪族炭化水素基がより好ましく、置換又は非置換の3価の鎖状炭化水素基がさらに好ましく、置換又は非置換のアルカ

ントリイル基がよりさらに好ましく、直鎖状のアルカントリイル基がよりさらに好ましい。

[0038] これらの炭化水素基の炭素－炭素間に酸素原子又は硫黄原子を含む基も好ましい。上記X¹で表される基の炭素数の下限としては、1であるが、2が好ましく、3がさらに好ましい。一方、X¹で表される基の炭素数の上限としては、20が好ましく、10がより好ましく、6がさらに好ましい。

[0039] 上記R⁶で表される置換又は非置換の炭素数1～10の2価の炭化水素基としては、炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基、炭素数6～10の2価の芳香族炭化水素基、これらの基の水素原子の一部又は全部を置換基で置換した基等が挙げられる。

[0040] 炭素数1～10の2価の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～10の2価の鎖状炭化水素基や、炭素数3～10の2価の脂環式炭化水素基を挙げることができる。

[0041] 炭素数1～10の2価の鎖状炭化水素基としては、例えば
メタンジイル基、エタンジイル基、プロパンジイル基、ブタンジイル基、
ペンタンジイル基等のアルカンジイル基、
エテンジイル基、プロペンジイル基、ブテンジイル基、ペンテンジイル基
等のアルケンジイル基、
エチンジイル基、プロピンジイル基、ブチンジイル基、ペンチンジイル基
等のアルキンジイル基等を挙げることができる。

[0042] 炭素数3～10の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば
シクロプロパンジイル基、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイ
ル基等のシクロアルカンジイル基、
シクロプロペンジイル基、シクロペンテンジイル基、シクロヘキセンジイ
ル基等のシクロアルケンジイル基、
ノルボルナンジイル基、アダマンタンジイル基、ノルボルネンジイル基等
の2価の橋かけ環炭化水素基等を挙げることができる。

[0043] 炭素数6～10の2価の芳香族炭化水素基としては、例えばベンゼンジイ

ル基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基等を挙げることができる。

[0044] 上記 R^6 で表される炭化水素基の置換基としては、 X^1 で表される基の置換基として例示したものと同様の基を挙げることができる。

[0045] 上記 R^6 としては、単結合及び炭素数1～10の2価の鎖状炭化水素基が好ましい。炭素数1～10の2価の鎖状炭化水素基の中でも、炭素数1～4の2価の鎖状炭化水素基がより好ましく、炭素数1～2の2価の鎖状炭化水素基がさらに好ましく、メタンジイル基が特に好ましい。

[0046] 2つの R^6 は、 X^1 における同一の炭素原子に結合していることが好ましい。さらに、 X^1 が直鎖状のアルカントリイル基又はこの炭素-炭素間に酸素原子又は硫黄原子を含む基であって、2つの R^6 は、この X^1 の末端の炭素原子に結合していることがより好ましい。

[0047] 上記 Y^1 で表される1価の保護基としては、酸等により脱保護される基であれば特に限定されないが、酸により脱保護される基であることが好ましく、例えば R^a- 、 R^a-CO- 、 $R^a-O-C(R^b)_2-$ 及び $R^a-O-CO-$ で表される基を挙げることができる。

[0048] 上記各式中、 R^a は、置換又は非置換の炭素数1～10の1価の炭化水素基である。2つの R^b は、それぞれ独立して、水素原子又は置換若しくは非置換の炭素数1～10の1価の炭化水素基である。 R^b は、 R^a と結合して環構造の一部を形成していてもよい。

[0049] 上記 Y^1 が R^a で表される基の場合、エーテル型の保護構造を形成する。上記 Y^1 が R^a-CO- で表される基の場合、アルキルカルボニルオキシ基保護等のエステル型の保護構造を形成する。上記 Y^1 が $R^a-O-C(R^b)_2-$ で表される基の場合、アセタール型の保護構造を形成する。

[0050] 上記 R^a 及び R^b で表される置換又は非置換の炭素数1～10の1価の炭化水素基としては、炭素数1～10の1価の脂肪族炭化水素基、炭素数6～10の1価の芳香族炭化水素基、これらの基の水素原子の一部又は全部を置換基で置換した基等が挙げられる。炭素数1～10の1価の脂肪族炭化水素基

としては、炭素数 1 ～ 10 の 1 価の鎖状炭化水素基や、炭素数 3 ～ 10 の 1 価の脂環式炭化水素基を挙げることができる。

[0051] 炭素数 1 ～ 10 の 1 価の鎖状炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等のアルキル基、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等のアルケニル基、エチニル基等のアルキニル基等を挙げることができる。

[0052] 炭素数 3 ～ 10 の 1 価の脂環式炭化水素基としては、例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、シクロプロペニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等のシクロアルケニル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等の 1 価の橋かけ環炭化水素基等を挙げることができる。

[0053] 炭素数 6 ～ 10 の 1 価の芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等を挙げることができる。

[0054] 上記 R^a 及び R^b で表される炭化水素基の置換基としては、X¹ で表される基の置換基として例示したものと同様の基を挙げることができる。

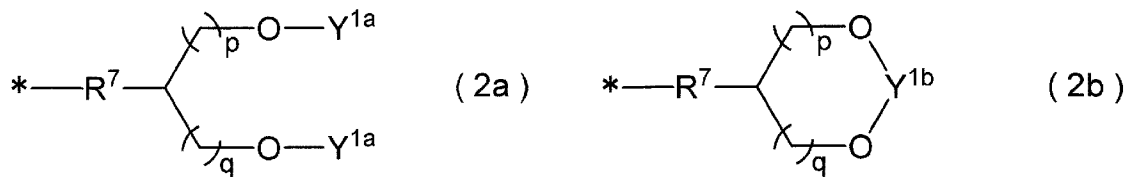
[0055] 上記 R^a としては、アルキル基及びシクロアルキル基が好ましく、脱離性の点などから、第二級及び第三級のアルキル基並びにシクロアルキル基がより好ましく、第三級のアルキル基がさらに好ましく、*t*-ブチル基が特に好ましい。上記 R^b としては、水素原子及びアルキル基が好ましく、水素原子及び炭素数 1 ～ 4 のアルキル基がより好ましい。

[0056] 上記 2 つの Y¹ が互いに結合して形成する 2 価の保護基としては、置換又は非置換の 2 価の炭化水素基を挙げることができる。上記置換又は非置換の 2 価の炭化水素基としては、上記 R⁶ で表される基として例示した基を挙げることができる。この 2 価の保護基の好ましい形態としては、後述する Y^{1b} で表される 2 価の保護基における好ましい形態と同様である。

[0057] 上記 R¹ 及び R² で表される保護された 2 つ以上のアルコール性水酸基を含む 1 価の有機基としては、下記式 (2a) 又は (2b) で表される基が好ま

しい。

[0058] [化4]



[0059] 上記式 (2 a) 及び (2 b) 中、 R^7 は、炭素数 1 ～ 10 の 2 価の有機基である。 p は、1 ～ 5 の整数である。 q は、0 ～ 5 の整数である。 Y^{1a} は、それぞれ独立して、1 価の保護基である。 Y^{1b} は、2 価の保護基である。

[0060] 上記 R^7 で表される炭素数 1 ～ 10 の 2 価の有機基としては、上記 R^6 で表される置換又は非置換の炭素数 1 ～ 10 の 2 価の炭化水素基、この炭化水素基の炭素－炭素間又は末端にヘテロ原子含有基を含む基、これらの基の水素原子の一部又は全部を置換基で置換した基などが挙げられる。上記置換基としては、 X^1 で表される基の置換基として例示したものと同様のものを挙げる事ができる。

[0061] 上記 R^7 で表される炭素数 1 ～ 10 の 2 価の有機基としては、置換又は非置換の炭素数 1 ～ 10 の 2 価の炭化水素基、及びこの炭化水素基の炭素－炭素間にヘテロ原子を含む基が好ましく、置換又は非置換の炭素数 1 ～ 10 のアルカンジイル基及びこのアルカンジイル基の炭素－炭素間又は末端にヘテロ原子を含む基がより好ましく、置換又は非置換の炭素数 1 ～ 6 の直鎖状のアルカンジイル基及びこのアルカンジイル基の炭素－炭素間又は末端に酸素原子又は硫黄原子を含む基がさらに好ましい。

[0062] なお、上記直鎖状のアルカンジイル基において、2 つの結合位置は、両末端に有することが好ましい。

[0063] 上記 R^7 で表される 2 価の有機基の炭素数は、1 ～ 3 であることがさらに好ましい。炭素数を上記範囲と小さくすることで、得られるシリコン含有膜の酸素エッチング耐性をより高めることなどができる。

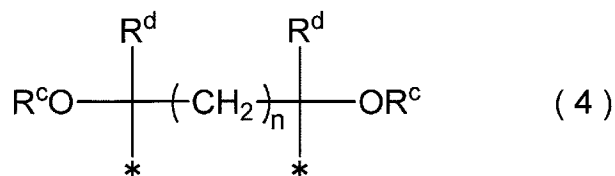
[0064] 上記 p は、1 ～ 5 の整数であるが、1 及び 2 が好ましく、1 がより好ましい。

[0065] 上記 q は、0～5の整数であるが、0及び1が好ましく、0がより好ましい。

[0066] 上記 Y^{1a} で表される1価の保護基としては、式(2)の説明中で記載した R^a- 、 R^a-CO- 、 $R^a-O-C(R^b)_2-$ 及び $R^a-O-CO-$ で表される基が好ましい。これらの基の詳細、及びこれらの基の中でのより好ましい基については、式(2)の説明中で記載した通りである。

[0067] 上記 Y^{1b} で表される2価の保護基としては、置換又は非置換の2価の炭化水素基を挙げることができる。上記置換又は非置換の2価の炭化水素基としては、上記 R^6 で表される基として例示した基を挙げることができる。上記置換又は非置換の2価の炭化水素基としては、置換又は非置換のメタンジイル基、及び下記式(4)で表される基が好ましい。上記 Y^{1b} で表される2価の保護基が、置換又は非置換のメタンジイル基、又は下記式(4)で表される基である場合、アセタール型の保護基を形成する。

[0068] [化5]



[0069] 上記式(4)中、 n は、0～4の整数である。 R^c は、それぞれ独立して、置換又は非置換の炭素数1～10の1価の炭化水素基である。 R^d は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換若しくは非置換の炭素数1～10の1価の炭化水素基である。2つの R^d は、互いに結合して、これらが結合する炭素鎖と共に炭素数4～12の炭素環構造(脂環構造、芳香環構造又はこれらの組み合わせの環構造)を形成していてもよい。 $*$ は、結合位置を示す。

[0070] 上記 R^c 及び R^d で表される置換又は非置換の炭素数1～10の1価の炭化水素基としては、上記 R^a で表される基として例示したものを挙げることができる。

[0071] 上記 R^c としては、アルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

[0072] 上記 R^d としては、アルキル基が好ましく、炭素数 1～4 のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。上記 n は、0～4 の整数であるが、0 及び 1 が好ましく、0 がより好ましい。

[0073] 上記 Y^{1b} で表されるメタンジイル基が有していてもよい置換基としては、上述したハロゲン原子等の他、炭化水素基を挙げることができ、炭化水素基が好ましく、炭素数 1～10 の炭化水素基がより好ましい。この炭化水素基は、アルキル基等の脂肪族炭化水素基であってもよいし、フェニル基等の芳香族炭化水素基であってもよい。また、2つの置換基が互いに結合して、これらが結合する炭素原子と共に環構造を形成していてもよい。上記環構造としては、例えば炭素数 3～20 の脂環式基や芳香族基などを挙げることができる。上記 Y^{1b} が、置換基を有していてもよいメタンジイル基である場合、置換基として2つの炭化水素基を有するメタンジイル基が好ましい。この2つの炭化水素基は、互いに結合して脂環構造を形成していてもよい。

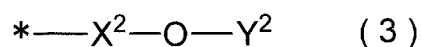
[0074] アルコール性水酸基の保護基である Y^1 (Y^{1a} 及び Y^{1b}) は、酸による脱離性等の点からは、アセタール型又はエステル型の保護基を形成することが好ましい。

[0075] 上記式 (1) 中、上記 a は、0 又は 1 であるが、0 が好ましい。 a を 0 とすることで、得られるシリコン含有膜の酸素エッチング耐性を高めることができる。

[0076] (保護された1つのアルコール性水酸基を含む1価の有機基)

上記式 (1) 中、 R^1 及び R^2 で表される保護された1つのアルコール性水酸基を含む1価の有機基としては、特に限定されないが、下記式 (3) で表される基を挙げることができる。

[0077] [化6]



[0078] 上記式 (3) 中、 X^2 は、単結合、又は炭素数 1～20 の2価の有機基である。 Y^2 は、1価の保護基である。 $*$ は、結合部位を示す。

[0079] 上記 X^2 で表される炭素数 1～20 の2価の有機基としては、上記 R^7 で表

される2価の有機基として例示したものなどを挙げることができる。上記 X^2 で表される基としては、置換又は非置換の炭素数1～10の2価の炭化水素基、及びこの炭化水素基の炭素－炭素間端にヘテロ原子を含む基が好ましく、置換又は非置換の炭素数1～10のアルカンジイル基及びこのアルカンジイル基の炭素－炭素間にヘテロ原子を含む基がより好ましく、置換又は非置換の炭素数1～6の直鎖状のアルカンジイル基及びこのアルカンジイル基の炭素－炭素間又は酸素原子又は硫黄原子を含む基がさらに好ましい。

[0080] なお、上記直鎖状のアルカンジイル基において、2つの結合位置は、両末端に有することが好ましい。

[0081] 上記 Y^2 で表される1価の保護基としては、上記 Y^1 及び Y^{1a} で表される1価の保護基として説明したものを例示することができる。上記 Y^2 で表される1価の保護基の好ましい基も、上記 Y^1 及び Y^{1a} と同様である。すなわち、式(2)の説明中で記載した R^a- 、 R^a-CO- 、 $R^a-O-C(R^b)_2-$ 及び $R^a-O-CO-$ で表される基が好ましい。これらの基の具体的構造、及びより好ましい構造も上述した通りである。

[0082] アルコール性水酸基の保護基である Y^2 は、酸による脱離性等の点からは、アセタール型又はエステル型の保護基を形成することが好ましい。

[0083] 上記 R^2 で表される保護されたアルコール性水酸基を有さない置換又は非置換の炭素数1～20の1価の炭化水素基としては、上記 R^a 及び R^b で表される置換又は非置換の炭素数1～10の1価の炭化水素基として例示した基と同様のものなどを挙げることができる。

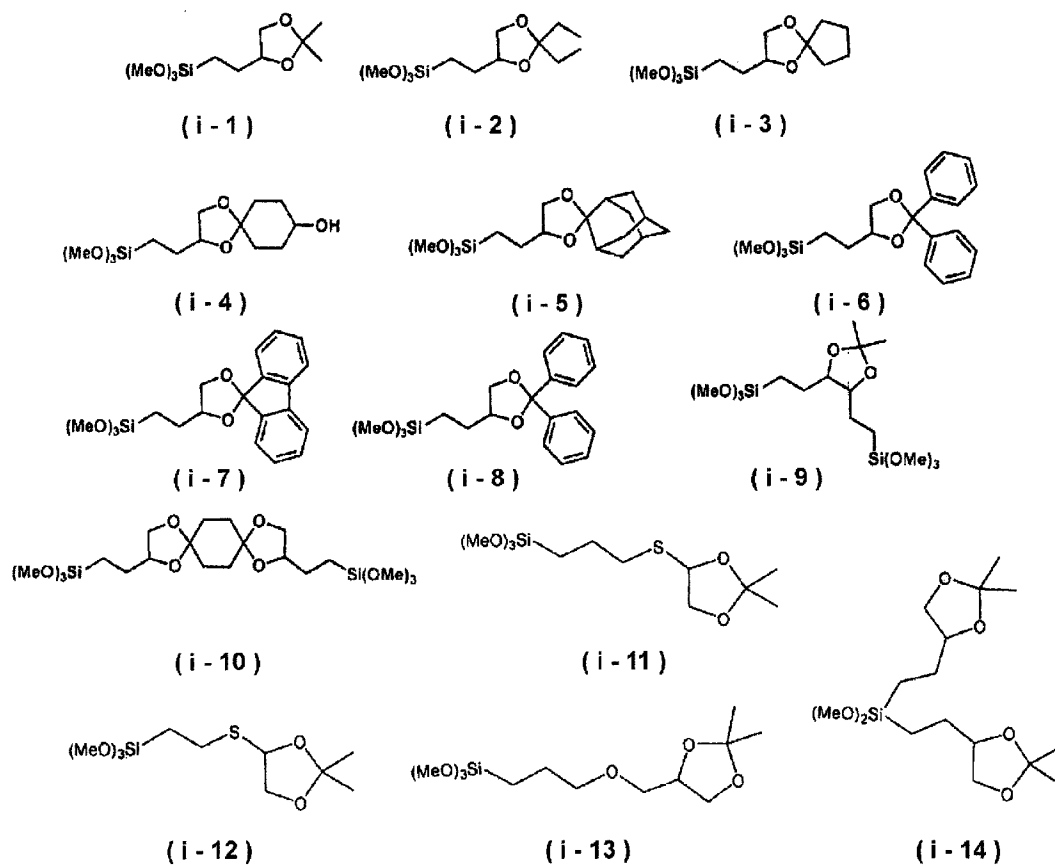
[0084] 上記式(1)における R^1 としては、保護された2つ以上のアルコール性水酸基を含む1価の有機基であることが好ましい。

[0085] R^1 が保護された2つ以上のアルコール性水酸基を含む1価の有機基である構造単位 U_x は、保護された2つ以上のアルコール性水酸基と、ケイ素原子に結合する加水分解性基とを有するシランモノマー(1)の加水分解縮合により得られる。上記加水分解性基としては、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基等のアシロキシ基、塩素原子等のハロゲン原子等を

挙げることができる。シランモノマー（１）は、２又は３の加水分解性基を有することが好ましく、３の加水分解性基を有することがより好ましい。

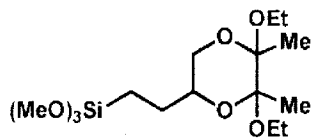
[0086] 上記シランモノマー（１）の具体例としては、下記式（i-1）～（i-27）でそれぞれ表される化合物等を挙げることができる。シランモノマー（１）は、１種単独でも複数種を混合して用いてもよい。

[0087] [化7]

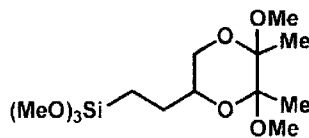


[0088]

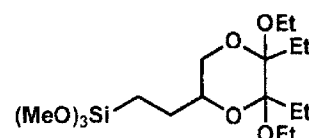
[化8]



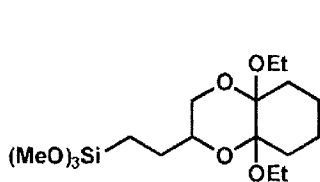
(i - 15)



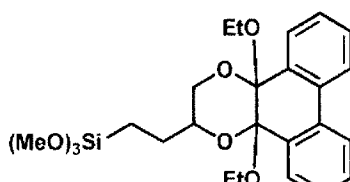
(i - 16)



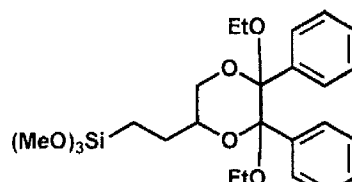
(i - 17)



(i - 18)

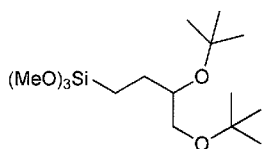


(i - 19)

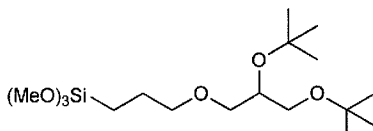


(i - 20)

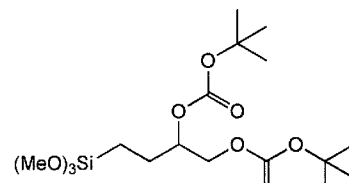
[0089] [化9]



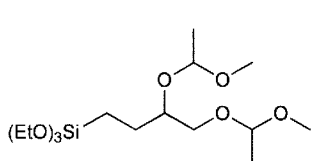
(i - 21)



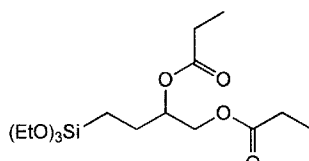
(i - 22)



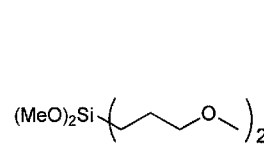
(i - 23)



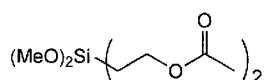
(i - 24)



(i - 25)



(i - 26)



(i - 27)

[0090] [A] 重合体における保護された2つ以上のアルコール性水酸基を有するシランモノマーに由来する構造単位、具体的には構造単位U_xの含有割合（モル比率d）の下限としては、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して0.1モル%が好ましく、1モル%がより好ましく、3モル%がさらに好ましい。一方、この上限としては、40モル%が好ましく、30モル%がより好

ましく、25モル%がさらに好ましく、20モル%が特に好ましい。構造単位 U_x の含有割合を上記下限以上とすることで、露光後のシリコン含有膜表面の親水性がより高まり、レジストパターンの密着性をより高めることができる。一方、構造単位 U_x の含有割合を上記上限以下とすることで、他の構造単位を十分に含有させることができ、反射防止性や、エッチング耐性等をバランスよく発揮させることができる。

[0091] なお、[A]重合体における構造単位の含有割合は、[A]重合体をシランモノマーの加水分解縮合において合成する際の対応する各シランモノマーの仕込量の割合と同じとみなすことができる。

[0092] [構造単位 U_y]

上記 R^3 で表される保護されたアルコール性水酸基を有さない、光吸収性基を有する1価の有機基としては、炭素数2～10のアルケニル基、又は環員数6～20の芳香族炭素環若しくは環員数4～20の芳香族複素環を含む1価の基を挙げることができる。これらの基が有する水素原子の一部又は全部は、置換基で置換されていてもよい。

[0093] 上記炭素数2～10のアルケニル基としては、例えばエテニル基、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-イル基等を挙げることができる。

[0094] 上記環員数6～20の芳香族炭素環を含む1価の基としては、例えばフェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、ベンジル基、フェネチル基、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のアリール基などを挙げることができる。これらの中で、フェニル基及びメチルフェニル基が好ましい。

[0095] 上記環員数4～20の芳香族複素環を含む1価の基としては、例えばピリ

ジル基、フリル基、チエニル基等を挙げることができる。

[0096] 上記 R^3 としては、芳香族炭素環を含む基が好ましく、アリール基がより好ましく、フェニル基及びメチルフェニル基がさらに好ましい。

[0097] 上記 R^4 で表される保護されたアルコール性水酸基を有さない置換又は非置換の炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基としては、上記 R^a で表される置換又は非置換の 1 価の炭化水素基として例示した基と同様の基を挙げることができる。

[0098] 上記 b としては、0 が好ましい。

[0099] 上記構造単位 U_Y を与えるシランモノマーとしては、例えば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、メチルフェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0100] [A] 重合体における構造単位 U_Y の含有割合（モル比率 e ）の下限としては、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して 0.1 モル% が好ましく、1 モル% がより好ましく、3 モル% がさらに好ましく、5 モル% が特に好ましい。一方、この上限としては、40 モル% が好ましく、30 モル% がより好ましく、20 モル% がさらに好ましく、15 モル% が特に好ましい。構造単位 U_Y の含有割合を上記範囲とすることでレジストパターンの密着性等を高めつつ、反射防止性等をより良好にバランスよく発揮させることができる。

[0101] [構造単位 U_Z]

上記 R^5 で表される保護されたアルコール性水酸基を有さない、非光吸収性の置換若しくは非置換の 1 価の脂肪族炭化水素基としては、上記 R^a で表される置換又は非置換の 1 価の炭化水素基として例示した 1 価の鎖状炭化水素基や 1 価の脂環式炭化水素基等を挙げることができる。これらの鎖状炭化水素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基で置換されていてもよい。上記 R^5 で表される基の炭素数としては、例えば 1 ~ 10 とすることができ、脂環式炭化水素基の場合は、その炭素数は 3 ~ 10 とすることができる。

[0102] 上記 R^5 としては、鎖状炭化水素基が好ましく、炭素数 1 ~ 4 の鎖状炭化水

素基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

[0103] 上記式(1)中、構造単位 U_z において c は0及び1が好ましく、0がより好ましい。

[0104] 上記構造単位 U_z を与えるシランモノマーとしては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、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、ジメチルジメトキシシラン等を挙げることができる。

[0105] [A] 重合体における構造単位 U_z の含有割合(モル比率 f)の下限としては、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して20モル%が好ましく、40モル%がより好ましく、60モル%がさらに好ましく、70モル%が特に好ましい。一方、この上限としては、95モル%が好ましく、90モル%がより好ましく、85モル%がさらに好ましい。構造単位 U_z の含有割合を上記範囲とすることで、レジストパターンの密着性等を高めつつ、溶媒耐性やエッチング耐性などをより高めることができる。

[0106] [A] 重合体は、上記構造単位 U_x 、構造単位 U_y 及び構造単位 U_z 以外の構造単位を有していてもよい。その他の構造単位としては、ヘキサメトキシジシラン、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ポリジメトキシメチルカルボシラン等の複数のケイ素原子を含むシランモノマーに由来する構造単位などを挙げることができる。[A] 重合体がその他の構造単位を有する場合、その他の構造単位の含有割合の上限としては、[A] 重合体を構成する全構造単位に対して、20モル%が好ましく、10モル%がより好ましく、3モル%がさらに好ましく、1モル%が特に好ましい。即ち、式(1)中の d 、 e 及び f の和($d + e + f$)の下限は、0.8が好ましく、0.9がより好ましく、0.97がさらに好ましく、0.99が特に好ましい。

[0107] [A] 重合体の含有量の下限としては、当該膜形成材料の全固形分に対して、50質量%が好ましく、70質量%がより好ましく、80質量%がさらに好ましく、90質量%が特に好ましい。上記含有量の上限としては、99質量%が好ましく、97質量%がより好ましい。当該膜形成材料の全固形分

とは、[B] 有機溶媒及び[E] 水以外の成分の総和をいう。[A] 重合体は、1 種のみ含有されていてもよいし、2 種以上含有されていてもよい。

[0108] [A] 重合体のサイズ排除クロマトグラフィによるポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) の下限としては、1, 000 が好ましく、1, 300 がより好ましく、1, 500 がさらに好ましい。上記 M_w の上限としては、100, 000 が好ましく、30, 000 がより好ましく、10, 000 がさらに好ましく、4, 000 が特に好ましい。

[0109] 本明細書における [A] 重合体の M_w は、例えば東ソー社の GPC カラム（「G2000HXL」2 本、「G3000HXL」1 本及び「G4000HXL」1 本）を使用し、流量：1.0 mL/分、溶出溶媒：テトラヒドロフラン、カラム温度：40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ（検出器：示差屈折計）により測定した値である。

[0110] [A] 重合体の製造方法は、上述した各構造単位に対応する加水分解性シランモノマーを加水分解縮合する方法により得ることができる。このシランモノマーの加水分解縮合は、従来公知の方法により行うことができる。

[0111] [A] 重合体の合成の際、反応液中の溶媒における沸点 100℃以下のアルコール系溶媒の含有率の上限としては、20 質量%が好ましく、5 質量%がより好ましい。沸点 100℃以下のアルコール系溶媒は、上記各シランモノマー等の加水分解縮合の際に生じる場合があり、反応液中の溶媒におけるこの含有率が、20 質量%以下、好ましくは 5 質量%以下になるよう、蒸留等により除去することが好ましい。

[0112] < [B] 有機溶媒 >

[B] 有機溶媒としては、[A] 重合体（ポリシロキサン）及び任意成分を溶解又は分散させることができるものであれば用いることができる。

[0113] [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、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、含窒素系溶媒等が挙げられる。[B] 有機溶媒は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

- [0114] アルコール系溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*so-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*so-ブタノール等のモノアルコール系溶媒、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール系溶媒などが挙げられる。
- [0115] 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*i*so-ブチルケトン、シクロヘキサノン等が挙げられる。
- [0116] エーテル系溶媒としては、例えばエチルエーテル、*i*so-プロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、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、テトラヒドロフラン等が挙げられる。
- [0117] エステル系溶媒としては、例えば酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、酢酸*n*-ブチル、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、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル等が挙げられる。
- [0118] 含窒素系溶媒としては、例えば*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等が挙げられる。
- [0119] これらの中でも、エーテル系溶媒及びエステル系溶媒が好ましく、成膜性に優れるため、グリコール構造を有するエーテル系溶媒及びエステル系溶媒がより好ましい。
- [0120] グリコール構造を有するエーテル系溶媒及びエステル系溶媒としては、例

例えば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、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等が挙げられる。これらの中でも、特に、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。

[0121] [B] 有機溶媒は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。

[0122] 当該膜形成材料における[B] 有機溶媒の含有量の下限としては、80質量%が好ましく、90質量%がより好ましく、95質量%がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、99質量%が好ましく、98質量%がより好ましい。

[0123] < [C] 窒素含有化合物 >

[C] 窒素含有化合物は、窒素原子を有する化合物である。当該膜形成材料は、[C] 窒素含有化合物を含有すると、上記効果を維持しつつ、レジストプロセスにおいて形成されるレジストパターンの形状をより向上させることができる。また、硬化を促進することができ、その結果、得られるシリコン含有膜の強度をより高めることができる。[C] 窒素含有化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0124] [C] 窒素含有化合物としては、塩基性アミノ基を有する化合物、及び酸の作用又は熱の作用により塩基性アミノ基を生じる化合物が好ましい。

[0125] 塩基性アミノ基を有する化合物、及び酸の作用又は熱の作用により塩基性アミノ基を生じる化合物としては、例えばアミン化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等が挙げられる。

[0126] 上記アミン化合物としては、例えばモノ（シクロ）アルキルアミン類、ジ（シクロ）アルキルアミン類、トリ（シクロ）アルキルアミン類、置換アルキルアニリン又はその誘導体、エチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジ

アミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス(1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル)ベンゼン、1, 3-ビス(1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル)ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル)エーテル、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリジノン、2-キノキサリノール、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、N, N, N', N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン等が挙げられる。

[0127] 上記アミド基含有化合物としては、例えばN-tert-ブトキシカルボニル-4-ヒドロキシピペリジン、N-tert-ブトキシカルボニル-2-カルボキシ-4-ヒドロキシピロリジン、N-tert-ブトキシカルボニル-2-カルボキシピロリジン等のN-tert-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物、N-tert-アミロキシカルボニル-4-ヒドロキシピペリジン等のN-tert-アミロキシカルボニル基含有アミノ化合物、N-(9-アントリルメチルオキシカルボニル)ピペリジン等のN-(9-アントリルメチルオキシカルボニル)基含有アミノ化合物、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、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、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-アセチル-1-アダマンチルアミン等が挙げられる。

[0128] ウレア化合物としては、例えば尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等が挙げられる。

[0129] 含窒素複素環化合物としては、例えばイミダゾール類；ピリジン類；ピペ

ラジン類；ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、ピペリジンエタノール、3-(N-ピペリジノ)-1,2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1-(4-モルホリニル)エタノール、4-アセチルモルホリン、3-(N-モルホリノ)-1,2-プロパンジオール、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等が挙げられる。

[0130] これらの中でも、アミド基含有化合物及び含窒素複素環化合物が好ましく、アミド基含有化合物がより好ましい。アミド基含有化合物としては、N-tert-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物、N-tert-アミロキシカルボニル基含有アミノ化合物及びN-(9-アントリルメチルオキシカルボニル)基含有アミノ化合物が好ましく、N-tert-ブトキシカルボニル-4-ヒドロキシピペリジン、N-tert-ブトキシカルボニル-2-カルボキシー-4-ヒドロキシピロリジン、N-tert-ブトキシカルボニル-2-カルボキシーピロリジン、N-tert-アミロキシカルボニル-4-ヒドロキシピペリジン及びN-(9-アントリルメチルオキシカルボニル)ピペリジンがより好ましい。

[0131] 当該膜形成材料が[C]窒素含有化合物を含有する場合、[C]窒素含有化合物の含有量の下限としては、[A]重合体100質量部に対して、0.1質量部が好ましく、1質量部がより好ましく、3質量部がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、30質量部が好ましく、15質量部がより好ましく、10質量部がさらに好ましい。

[0132] 但し、上述のように、当該膜形成材料は、実質的に[C]窒素含有化合物を含有していなくてもよく、[C]窒素含有化合物の含有量の上限が[A]重合体100質量部に対して、5質量部であってもよく、1質量部であってもよく、0.1質量部であってもよい。

[0133] <[D]酸発生剤>

[D]酸発生剤は、紫外線等の放射線の照射及び／又は加熱により酸を発生する化合物である。当該膜形成材料は、[D]酸発生剤を含有すると、得られるシリコン含有膜の表面の親水化をさらに促進させることができる。[

D] 酸発生剤としては、例えばスルホニウム塩、テトラヒドロチオフェニウム塩、ヨードニウム塩等のオニウム塩、N-スルホニルオキシイミド化合物、有機ハロゲン化合物、ジスルホン類、ジアゾメタンスルホン類等のスルホン化合物などが挙げられる。

[0134] スルホニウム塩としては、特開2014-037386号公報の段落[0110]に記載のスルホニウム塩が挙げられ、より具体的には、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等が挙げられる。

[0135] テトラヒドロチオフェニウム塩としては、特開2014-037386号公報の段落[0111]に記載のテトラヒドロチオフェニウム塩が挙げられ、より具体的には、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。

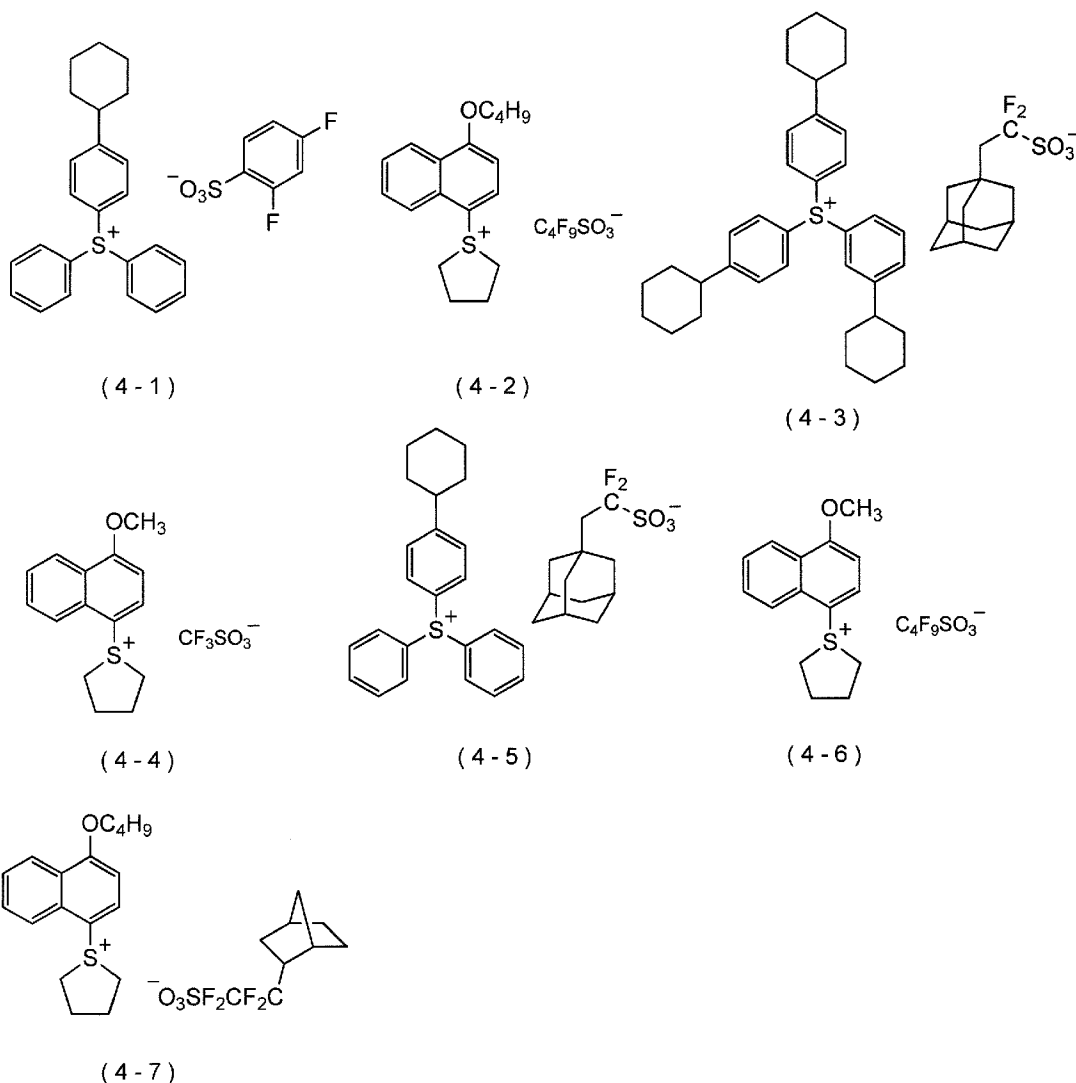
[0136] ヨードニウム塩としては、特開2014-037386号公報の段落[0112]に記載のヨードニウム塩が挙げられ、より具体的には、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート等が挙げられる。

[0137] N-スルホニルオキシイミド化合物としては、特開2014-037386号公報の段落[0113]に記載のN-スルホニルオキシイミド化合物が

挙げられ、より具体的には、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-（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。

[0138] また、〔D〕酸発生剤としては、スルホニウム塩である下記式（4-1）
 ～（4-7）で表される化合物（以下、「化合物（4-1）～（4-7）」
 ともいう）等も挙げられる。

[0139] [化10]



[0140] これらの〔D〕酸発生剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0141] 〔D〕酸発生剤としては、オニウム塩が好ましく、スルホニウム塩がより好ましく、化合物(4-1)～(4-7)がさらに好ましく、化合物(4-1)が特に好ましい。

[0142] 当該膜形成材料が〔D〕酸発生剤を含有する場合、〔D〕酸発生剤の含有量の下限としては、〔A〕重合体100質量部に対して、0.1質量部が好ましく、0.5質量部がより好ましく、1質量部がさらに好ましく、3質量部がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、30質量部が好ましく、20質量部がより好ましく、15質量部がさらに好ましく、10質量部がよりさらに好ましい。

[0143] 但し、上述のように、当該膜形成材料は、実質的に〔D〕酸発生剤を含有していなくてもよく、〔D〕酸発生剤の含有量の上限が〔A〕重合体100質量部に対して、5質量部であってもよく、1質量部であってもよく、0.1質量部であってもよい。

[0144] <〔E〕水>

当該膜形成材料は、必要に応じて、〔E〕水を含有していてもよい。当該膜形成材料は、〔E〕水をさらに含有することで、〔A〕重合体等が水和されるため、保存安定性が向上する。また、〔E〕水を含有することにより、成膜時の硬化が促進され、緻密なシリコン含有膜を得ることができる。

[0145] 当該膜形成材料が〔E〕水を含有する場合、〔E〕水の含有量の下限としては、0.01質量%が好ましく、0.1質量%がより好ましく、0.3質量%がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、10質量%が好ましく、5質量%がより好ましく、2質量%がさらに好ましく、1質量%が特に好ましい。水の含有量が上記上限を超えると、保存安定性が悪化したり、塗布膜の均一性が悪くなったりする場合がある。

[0146] <その他の任意成分>

当該膜形成材料は、上記〔A〕～〔E〕成分以外にも、その他の任意成分

を含有していてもよい。その他の任意成分としては、例えば界面活性剤、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー等が挙げられる。当該膜形成材料がその他の任意成分を含有する場合、その含有量の上限としては、[A] 重合体 100 質量部に対して、2 質量部が好ましく、1 質量部がより好ましい。

[0147] <レジストプロセス用膜形成材料の調製方法>

当該膜形成材料の調製方法は特に限定されず、例えば [A] 重合体、[B] 有機溶媒及び必要に応じて [C] 窒素含有化合物、[D] 酸発生剤、[E] 水等を所定の割合で混合し、好ましくは、得られた混合溶液を孔径 0.2 μm のフィルターでろ過することにより調製することができる。

[0148] 当該膜形成材料の固形分濃度の下限としては、0.01 質量%が好ましく、0.1 質量%がより好ましく、0.5 質量%がより好ましく、1 質量%が特に好ましい。上記固形分濃度の上限としては、20 質量%が好ましく、10 質量%がより好ましく、5 質量%がさらに好ましく、3 質量%が特に好ましい。当該膜形成材料の固形分濃度とは、膜形成材料を 250℃で 30 分間焼成することで、膜形成材料中の固形分の質量を測定し、この固形分の質量を膜形成材料の質量で除することにより算出される値（質量%）である。

[0149] <用途及びシリコン含有膜>

当該膜形成材料から得られるシリコン含有膜は、レジスト膜（レジストパターン）等との密着性が高く、レジスト中間膜として使用した場合、この表面に良好な形状のレジストパターンを形成することができる。従って、当該膜形成材料は、レジストプロセス、特に多層レジストプロセスにおけるレジスト中間膜形成材料として好適に用いることができる。また、多層レジストプロセスの中でも、90 nm よりも微細な領域（ArF、液浸露光での ArF、F₂、EUV、ナノインプリント等）での多層レジストプロセスを用いたパターン形成において、特に好適に用いることができる。

[0150] 上記シリコン含有膜は、上述の当該膜形成材料を、基板、有機下層膜等の他の下層膜の表面に塗布することにより塗膜を形成し、この塗膜を加熱処理

し、硬化させることにより形成することができる。

[0151] 当該膜形成材料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。加熱処理の温度としては、通常50℃以上450℃以下である。形成されるシリコン含有膜の平均厚みとしては、通常10nm以上200nm以下である。

[0152] なお、当該膜形成材料は、例えば反転プロセスを経て得られるパターン（反転パターン）の形成材料など、レジストプロセスにおけるレジスト中間膜の形成以外のレジストプロセス用途に用いることができる。

[0153] <パターン形成方法>

当該パターン形成方法は、シリコン含有膜形成工程と、レジスト膜形成工程と、露光工程と、現像工程とを備える。当該パターン形成方法は、シリコン含有膜形成工程の前に、有機下層膜形成工程を備えていてもよく、現像工程の後にエッチング工程を備えていてもよい。以下、各工程について説明する。

[0154] <有機下層膜形成工程>

本工程では基板の上記シリコン含有膜が形成される面側に有機下層膜を形成する。

[0155] 上記基板としては、例えば酸化シリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコン、ポリシロキサン等の絶縁膜や、樹脂基板などが挙げられる。また、市販品として、AMAT社の「ブラックダイヤモンド」、ダウケミカル社の「シルク」、JSR社の「LKD5109」等の低誘電体絶縁膜で被覆したウェハ等の層間絶縁膜を使用することができる。この基板としては、配線溝（トレンチ）、プラグ溝（ビア）等のパターン化された基板を用いてもよい。

[0156] 上記有機下層膜は、当該膜形成材料から形成されるシリコン含有膜とは異なるものである。有機下層膜は、レジストパターン形成において、シリコン含有膜及び／又はレジスト膜が有する機能をさらに補ったり、これらが有していない機能を得るために、必要とされる所定の機能（例えば反射防止機能、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）が付与

された膜のことである。

[0157] 有機下層膜としては、例えば反射防止膜等が挙げられる。反射防止膜形成用の組成物としては、市販品として、例えばＪＳＲ社の「ＮＦＣ ＨＭ８００６」等が挙げられる。

[0158] 有機下層膜は、有機下層膜形成用組成物をスピコート法等により塗布して塗膜を形成した後、加熱することにより形成することができる。

[0159] <シリコン含有膜形成工程>

本工程では、上述の当該膜形成材料により、基板の少なくとも一方の面側に、シリコン含有膜を形成する。基板上に有機下層膜を形成した場合は、有機下層膜の基板とは反対の面に形成する。これにより、基板上にシリコン含有膜が形成されたシリコン含有膜付き基板を得ることができる。

[0160] シリコン含有膜の形成方法は特に限定されないが、例えば当該膜形成材料を基板上に、スピコート法等の公知の方法により塗布して形成された塗膜を、露光及び／又は加熱することにより硬化して形成することができる。

[0161] 露光に用いられる放射線としては、例えば可視光線、紫外線、遠紫外線、Ｘ線、電子線、 γ 線、分子線、イオンビーム等が挙げられる。塗膜を加熱する際の温度の下限としては、 90°C が好ましく、 150°C がより好ましく、 200°C がさらに好ましい。上記温度の上限としては、 550°C が好ましく、 450°C がより好ましく、 300°C がさらに好ましい。形成されるシリコン含有膜の平均厚みの下限としては、 1 nm が好ましく、 10 nm がより好ましく、 20 nm がさらに好ましい。上記平均厚みの上限としては、 $20,000\text{ nm}$ が好ましく、 $1,000\text{ nm}$ がより好ましく、 100 nm がさらに好ましい。

[0162] <レジスト膜形成工程>

本工程では、上記シリコン含有膜の上記基板とは反対の面側にレジスト膜を形成する。

[0163] 上記レジスト膜の形成に用いられるレジスト組成物としては、酸解離性基を有する重合体及び感放射線性酸発生体（感放射線性酸発生剤）を含む感放

射線性樹脂組成物（化学増幅型レジスト組成物）や、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光重合開始剤や光酸発生剤等の感光剤とを含有するネガ型レジスト組成物等を挙げることができるが、上記化学増幅型レジスト組成物が好ましい。上記化学増幅型レジスト組成物を用いた場合、アルカリ現像液で現像することでポジ型パターンを形成することができ、有機溶媒で現像することでネガ型パターンを形成することができる。レジストパターンの形成には、微細パターンを形成する手法であるダブルパターニング法、ダブルエクスポージャー法等を適宜用いてもよい。

[0164] レジスト組成物の固形分濃度は特に限定されないが、5質量%以上50質量%が好ましい。また、レジスト組成物としては、孔径0.2 μm 程度のフィルターを用いてろ過したものを好適に用いることができる。本発明の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そのまま使用することもできる。

[0165] レジスト組成物を塗布する方法は特に限定されず、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。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定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。

[0166] レジスト膜は、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、塗膜中の溶媒を揮発させて形成することができる。プレベークの温度は、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、プレベークの温度の下限としては、30℃が好ましく、50℃がより好ましい。上記温度の上限としては、200℃が好ましく、150℃がより好ましい。

[0167] <露光工程>

本工程では、フォトマスクを透過させることにより選択的に放射線を照射して上記レジスト膜を露光する。

[0168] 上記露光に用いられる放射線としては、レジスト組成物に使用されている

感放射線性酸発生体等の種類等に応じて、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、これらの中で、遠紫外線が好ましく、KrFエキシマレーザー（248 nm）、ArFエキシマレーザー（193 nm）、F₂エキシマレーザー（波長157 nm）、Kr₂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）及び極紫外線（波長13 nm等）がより好ましい。また、露光の方法についても特に限定されず、従来公知のパターン形成において行われる方法に準じて行うことができる。

[0169] <現像工程>

本工程では、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。

[0170] 上記現像は、アルカリ現像でも、有機溶媒現像でもよいが、有機溶媒現像による場合、特に優れたレジストパターンの密着性等を発揮することができる。

[0171] アルカリ現像に用いられる現像液としては、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キシド、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などが挙げられる。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、界面活性剤等を適量添加したものであってもよい。

[0172] 有機溶媒現像に用いられる現像液は、有機溶媒含有液である。この現像液としては、例えばケトン系溶媒、アルコール系溶媒、アミド系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒等が挙げられる。これらの溶媒としては、例えば

[B] 有機溶媒として例示したそれぞれの溶媒と同様のもの等が挙げられる。これらの溶媒は1種単独でも、複数混合して用いてもよく、また、水と混合して用いてもよい。

[0173] 上記化学増幅型レジスト組成物から形成されたレジスト膜を有機溶媒現像する場合、露光部の極性が高まるため、この露光部がレジストパターンとなる。一方、当該膜形成用材料から形成されたシリコン含有膜の表面における露光部は、酸発生剤により生じた酸により親水性が高まっている。このため現像液である有機溶媒に対して、レジスト膜（レジストパターン）とシリコン含有膜との密着性が高く、パターン倒れ等を抑制することができる。

[0174] 現像液で現像を行った後、洗浄し、乾燥することによって、フォトリソマスクに対応した所定のレジストパターンを形成することができる。

[0175] 本工程において、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、現像を行う前に、ポストベークを行うことが好ましい。このポストベークの温度は、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、ポストベークの温度の下限としては、50℃が好ましく、80℃がより好ましい。上記温度の上限としては、200℃が好ましく、150℃がより好ましい。

[0176] <エッチング工程>

本工程では、上記レジストパターンをマスクとして、上記シリコン含有膜及び上記基板をドライエッチングする。

[0177] 上記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、被エッチ膜の元素組成にもよるが、例えば CHF_3 、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 等のフッ素系ガス、 Cl_2 、 BCl_3 等の塩素系ガス、 O_2 、 O_3 等の酸素系ガス、 H_2 、 NH_3 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_4 、 C_3H_6 、 C_3H_8 、 HF 、 HI 、 HBr 、 HCl 、 NO 、 NH_3 、 BCl_3 等の還元性ガス、 He 、 N_2 、 Ar 等の不活性ガス等が用いられ、これらのガスは混合して用いることもできる。ケイ素含有膜のドライエッチングには、通常、フ

ッ素系ガスが用いられ、これに酸素系ガスと不活性ガスとを混合したものが好適に用いられる。

[0178] 他のレジスト下層膜が形成された基板を用いた場合には、シリコン含有膜及び基板と共にこのレジスト下層膜もドライエッチングする。

[0179] 当該パターン形成方法によれば、上記各工程を適宜行うことにより、所定のパターンを形成することができる。

[0180] <重合体>

本発明の一実施形態に係る重合体は、上記式（１）で表される構造を有する重合体である。当該重合体についての詳細は、「レジストプロセス用膜形成材料」の成分である〔Ａ〕重合体として上述したとおりであり、ここでの説明を省略する。当該重合体は、レジスト膜との密着性に優れ、良好な形状のパターンを形成することができるレジストプロセス用膜形成材料の主成分などとして好適に用いることができる。

実施例

[0181] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。本実施例における重合体溶液の固形分濃度及び重量平均分子量（ M_w ）の測定は下記の方法により行った。

[0182] [重合体溶液の固形分濃度]

重合体溶液 0.5 g を 30 分間 250℃ で焼成することで、重合体溶液 0.5 g に対する固形分の質量を測定し、重合体溶液の固形分濃度（質量％）を算出した。

[0183] [重量平均分子量（ M_w ）]

東ソー社の GPC カラム（「G2000HXL」2 本、「G3000HXL」1 本及び「G4000HXL」1 本）を使用し、流量：1.0 mL／分、溶出溶媒：テトラヒドロフラン、カラム温度：40℃ の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ（検出器：示差屈折計）により測定した。

[0184] [膜の平均厚み]

膜の平均厚みは、分光エリプソメーター（J. A. WOOLLAM社の「M2000D」）を用いて測定した。

[0185] < [A] 重合体の合成 >

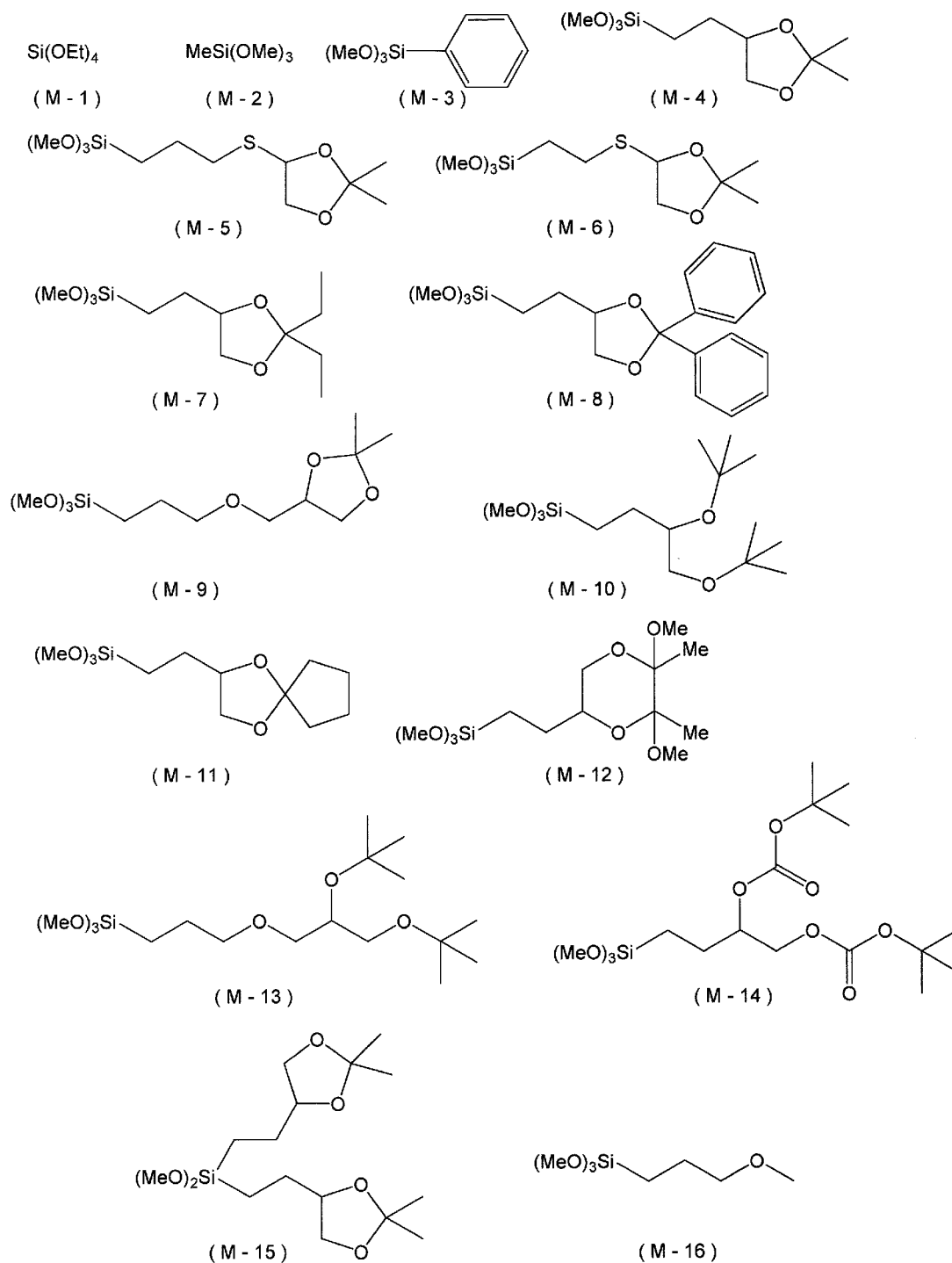
[A] 重合体（ポリシロキサン）の合成に用いたシランモノマーを以下に示す。

化合物（M-1）～（M-16）：下記式（M-1）～（M-16）で表される化合物

なお、化合物（M-1）及び（M-2）は構造単位 U_z を与えるシランモノマーであり、化合物（M-3）は構造単位 U_y を与えるシランモノマーであり、化合物（M-4）～（M-15）は構造単位 U_x を与えるシランモノマーである。

[0186]

[化11]



[0187] [実施例 1] (重合体 A-1 の合成)

テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 7.22 g を水 21.67 g に加熱溶解させて、テトラアンモニウムヒドロキシド水溶液を調製した。その後、調製したテトラアンモニウムヒドロキシド水溶液及びメタノール 40.8

9 gを入れた反応容器に、冷却管と、シランモノマーを投入した滴下ロートをセットした。上記シランモノマーとしては、化学式(M-1)に示す化合物、化学式(M-2)に示す化合物、化学式(M-3)に示す化合物、及び化学式(M-4)に示す化合物をモル比率50/25/10/15(モル%)で用い、シランモノマーの合計質量は30.21 gとした。次いで、反応容器をオイルバスにて60℃に加熱した後、上記調整したシランモノマーの混合液を10分間かけて滴下した。滴下開始を反応の開始時間とし、反応を60℃で4時間実施した。反応終了後、反応容器を10℃以下に冷却した。

[0188] その後、無水マレイン酸9.33 gを、水34.25 gに溶解させて調製した10℃以下のマレイン酸水溶液へ、上記反応容器内の反応液を滴下し、10℃以下で30分間攪拌した。次いで、1-ブチルアルコール143.58 g及び水を添加して、分液ロート水による液液抽出を行い、ポリシロキサン系重合体(A-1)の1-ブタノール溶液を得た。酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル143.58 gを添加し、エバポレーターを用いて、1-ブタノールを除去することで重合体(A-1)の酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル溶液を得た。重合体(A-1)の酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル溶液の固形分濃度は9.8質量%であった。また、重合体(A-1)の重量平均分子量(M_w)は1,780であった。

[0189] [実施例13] (重合体(A-13)の合成)

シュウ酸0.75 gを水11.23 gに加熱溶解させて、シュウ酸水溶液を調製した。反応容器に、シランモノマー及びメタノール14.09 gを投入した。上記シランモノマーとしては、化合物(M-1)、化合物(M-2)、化合物(M-3)及び化合物(M-10)をモル比率30/50/10/10(モル%)で用い、シランモノマーの合計質量は23.93 gとした。上記反応容器に、冷却管及び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、上記フラスコをオイルバスにて60℃に加熱した後、上記シュウ酸水溶液を10分間かけて滴下した。滴下開始を反応の開始時間とし、反応を60℃で4時間反応実施した。反応終了後、反応容器内

を30℃以下に冷却した。酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート200.0gを上記反応容器に添加した後、エバポレーターを用いて、水及び生成したアルコール類を除去し、重合体(A-13)の酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル溶液を得た。重合体(A-13)の酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル溶液の固形分濃度は12.1質量%であった。また、重合体(A-13)のMwは1,850であった。

[0190] [実施例2～12、比較例1] (重合体(A-2)～(A-12)、及び重合体(a-1)の合成)

下記表1に示す種類及び使用量の各シランモノマーを用いた以外は、実施例1と同様の手法にて、重合体(A-2)～(A-12)及び重合体(a-1)を合成した。得られた重合体溶液の固形分濃度(質量%)と、[A]重合体のMwとを表1にあわせて示す。

[0191] [実施例14、比較例2] (重合体(A-14)及び重合体(a-2)の合成)

下記表1に示す種類及び使用量の各シランモノマーを用いた以外は、実施例13と同様の手法にて、重合体(A-14)及び重合体(a-2)を合成した。得られた重合体溶液の固形分濃度(質量%)と、[A]重合体のMwとを表1にあわせて示す。

[0192]

[表1]

	[A]重合体	[A]単量体仕込み量(モル%)																固形分濃度 (質量%)	Mw
		M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11	M-12	M-13	M-14	M-15	M-16		
実施例1	A-1	50	25	10	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.8	1,780
実施例2	A-2	55	25	10	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.9	1,860
実施例3	A-3	60	25	10	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11.4	1,940
実施例4	A-4	50	30	8	-	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.5	1,850
実施例5	A-5	55	25	10	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12.8	1,750
実施例6	A-6	50	28	10	-	-	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11.9	1,800
実施例7	A-7	55	32	5	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.7	1,790
実施例8	A-8	60	20	10	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	10.2	1,770
実施例9	A-9	55	27	8	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	11.0	1,920
実施例10	A-10	55	25	10	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	11.5	1,890
実施例11	A-11	60	20	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	9.3	1,800
実施例12	A-12	50	35	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	10.0	1,810
実施例13	A-13	30	50	10	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	12.1	1,850
実施例14	A-14	40	40	10	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	11.8	1,820
比較例1	a-1	70	20	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12.3	2,050
比較例2	a-2	65	17	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	10.9	2,100

[0193] [レジストプロセス用膜形成材料の調製]

レジストプロセス用膜形成材料の調製に用いた [A] 重合体以外の成分を

以下に示す。

[0194] [[B] 有機溶媒]

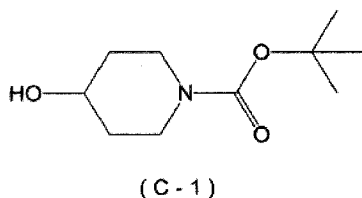
B-1: 酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル

[0195] [[C] 窒素含有化合物]

C-1: N-tert-ブトキシカルボニル-4-ヒドロキシピペリジン

構造式を以下に示す。

[0196] [化12]

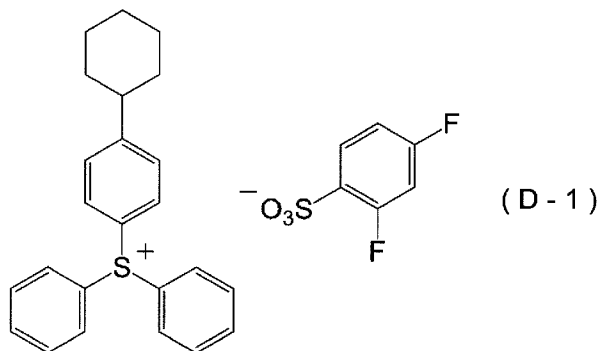


[0197] [[D] 酸発生剤]

D-1: 4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム2,4-ジフルオロベンゼン-1-スルホネート

構造式を以下に示す。

[0198] [化13]



[0199] [実施例15]

[A] 重合体（固形分）としての（A-1）2.0質量部、[B] 有機溶媒としての（B-1）97.4質量部（[A] 重合体の溶液に含まれる溶媒（B-1）も含む）、[D] 酸発生剤としての（D-1）0.1質量部、及び[E] 水0.5質量部を混合し、得られた混合溶液を孔径0.2 μm のフィルターでろ過して、レジストプロセス用膜形成材料（J-1）を得た。

[0200] [実施例 16～28 及び比較例 3～4]

下記表 2 に示す種類及び配合量の各成分を用いた以外は、実施例 15 と同じ要領にて、レジストプロセス用膜形成材料 (J-2) ～ (J-14) 及び (j-1) ～ (j-2) を調製した。

[0201]

[表2]

	膜形成用材料	[A]重合体		[B]有機溶媒		[C]窒素含有化合物		[D]酸発生剤		[E]水
		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)	
実施例15	J-1	A-1	2.0	B-1	97.4	—	—	D-1	0.1	0.5
実施例16	J-2	A-2	2.0	B-1	97.4	—	—	D-1	0.1	0.5
実施例17	J-3	A-3	2.0	B-1	97.4	—	—	D-1	0.1	0.5
実施例18	J-4	A-4	2.0	B-1	97.4	—	—	D-1	0.1	0.5
実施例19	J-5	A-5	2.0	B-1	97.3	C-1	0.1	D-1	0.1	0.5
実施例20	J-6	A-6	2.0	B-1	97.3	C-1	0.1	D-1	0.1	0.5
実施例21	J-7	A-7	2.0	B-1	97.5	—	—	—	—	0.5
実施例22	J-8	A-8	2.0	B-1	97.4	—	—	D-1	0.1	0.5
実施例23	J-9	A-9	2.0	B-1	97.5	—	—	—	—	0.5
実施例24	J-10	A-10	2.0	B-1	97.4	—	—	D-1	0.1	0.5
実施例25	J-11	A-11	2.0	B-1	97.3	C-1	0.1	D-1	0.1	0.5
実施例26	J-12	A-12	2.0	B-1	97.5	—	—	—	—	0.5
実施例27	J-13	A-13	2.0	B-1	97.4	—	—	D-1	0.1	0.5
実施例28	J-14	A-14	2.0	B-1	97.4	—	—	D-1	0.1	0.5
比較例3	j-1	a-1	2.0	B-1	97.5	—	—	—	—	0.5
比較例4	j-2	a-2	2.0	B-1	97.4	—	—	D-1	0.1	0.5

[0202] <シリコン含有膜の形成>

シリコンウェハー上に、上記得られたプロセス用膜形成材料を、スピスコ

ーター（東京エレクトロン社の「CLEAN TRACK ACT12」）を用い、スピコート法により塗布した。得られた塗膜に対し、220℃のホットプレートで60秒間加熱処理した後、23℃で60秒間冷却することにより、表2の実施例15～28並びに比較例3及び4に示す平均厚み30nmのシリコン含有膜が形成された基板を得た。

[0203] <評価>

上記形成されたシリコン含有膜について、以下に示す方法で下記項目の評価を行った。評価結果を下記表3に示す。

[0204] [基板反射率]

上記形成されたシリコン含有膜、下層膜形成用組成物（JSR社の「NFC HM8006」）及びレジスト材料（JSR社の「ARF AR2772 JN」）のそれぞれの屈折率パラメーター（ n ）及び消衰係数（ k ）を高速分光エリプソメーター（J. A. Woollam社の「M-2000D」）により測定し、この測定値を元にシュミレーションソフト（KLA-Tencor社の「プロリス」）を用いて、NA1.3、Dipoleの条件下におけるレジスト材料／シリコン含有膜／下層膜形成用組成物を積層させた膜の基板反射率を求めた。基板反射率は、1%以下の場合は「A」と、1%を超える場合は「B」と評価した。

[0205] [溶媒耐性]

上記得られたシリコン含有膜が形成された基板を、シクロヘキサノンに、室温で10秒間浸漬した。シリコン含有膜の浸漬前後の平均厚みを、分光エリプソメーターを用いて測定した。浸漬前の平均厚みを T_0 と、浸漬後の平均厚みを T_1 とした場合、溶媒浸漬による膜厚変化率（%）を下記式により求めた。

$$\text{膜厚変化率（\%）} = |T_1 - T_0| \times 100 / T_0$$

溶媒耐性は、膜厚変化率が1%未満の場合は「A」（良好）、1%以上の場合は「B」（不良）と評価した。

[0206] [最小倒壊前寸法及びパターン形状]

最小倒壊前寸法及びパターン形状は、以下に示すリソグラフィー評価を行うことにより評価した。

[0207] (リソグラフィー評価、有機溶媒現像)

12インチシリコンウェハ上に、反射防止膜形成材料(JSR社の「HM8006」)をスピコートした後、250℃で60秒間加熱処理を行うことにより平均厚み100nmの反射防止膜を形成した。この反射防止膜上に、上記得られたレジストプロセス用膜形成材料を、上記スピコーターを使用してスピコートし、220℃で60秒間加熱処理した後、23℃で60秒間冷却することにより平均厚み30nmのシリコン含有膜を形成した。次いで、レジスト材料(JSR社の「ARF AR2772JN」)をこのシリコン含有膜上にスピコートし、90℃で60秒間加熱処理した後、23℃で30秒間冷却することにより平均厚み100nmのレジスト膜を形成した。

[0208] 次いで、ArF液浸露光装置(NIKON社の「S610C」)を使用し、NA:1.30、Dipoleの光学条件にて、40nmライン/80nmピッチ形成用のマスクサイズのマスクを介して露光した。「Lithius Pro-i」のホットプレート上で、100℃で60秒間PEBを行い、23℃で30秒間冷却した後、酢酸ブチルを現像液として30秒間パドル現像し、メチルイソブチルカルビノール(MIBC)でリンスした。2,000rpm、15秒間振り切りでスピンドライすることにより、40nmライン/80nmピッチのレジストパターンが形成された評価用基板を得た。

[0209] (最小倒壊前寸法及びパターン形状の評価)

最小倒壊前寸法及びパターン形状は、以下のようにして測定した。評価用基板のレジストパターンの測長及び観察には走査型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社の「CG-4000」)を用いた。

[0210] 上記評価用基板を得た際に、ラインの線幅が42nmであり、隣り合うライン間の距離(スペース)が84nm(ライン・アンド・スペースが1対2)であるレジストパターンを形成した露光量(mJ/cm^2)を最適露光量と

し、この最適露光量よりも段階的に露光量を大きくして順次露光を行った。このとき、得られるパターンの線幅は次第に細くなるため、ある露光量に対応する線幅で最終的にレジストパターンの倒壊が観察される。レジストパターンの倒壊が確認されない最大の露光量に対応する線幅を最小倒壊前寸法（nm）と定義してパターン倒れ耐性の指標とした。最小倒壊前寸法は、30 nm以下の場合「A」（良好）と、30 nmを超え40 nm以下の場合「B」（やや良好）と、40 nmを超える場合又はパターン倒れにより評価不可能の場合は「C」（不良）と評価した。パターン形状はレジストパターンのボトムに裾引きがない場合は「A」、パターン倒れ又は裾引きが確認できる場合は「B」、パターン倒れ又は裾引きが多数箇所確認できる場合は「C」と評価した。

[0211] [酸素エッチング耐性]

上記形成したシリコン含有膜を、ドライエッチング装置（東京エレクトロン社の「Te li u s S C C M」）を用いて、100Wで120秒間O₂処理し、処理前後の膜厚の差を測定した。酸素エッチング耐性は、処理前後の膜厚の差が10 nm未満の場合は「A」（良好）と、10 nm以上15 nm以下の場合「B」（やや良好）と、15 nmを超える場合は「C」（不良）と評価した。

[0212]

[表3]

	膜形成材料	基板 反射率	溶媒耐性	最小倒壊前 寸法	パターン 形状	酸素エッチング 耐性
実施例15	J-1	A	A	A	A	A
実施例16	J-2	A	A	A	A	A
実施例17	J-3	A	A	A	A	A
実施例18	J-4	A	A	A	A	A
実施例19	J-5	A	A	A	A	A
実施例20	J-6	A	A	A	A	A
実施例21	J-7	A	A	A	A	A
実施例22	J-8	A	A	A	A	B
実施例23	J-9	A	A	A	A	A
実施例24	J-10	A	A	A	A	A
実施例25	J-11	A	A	A	A	A
実施例26	J-12	A	A	A	A	B
実施例27	J-13	A	A	A	A	A
実施例28	J-14	A	A	A	A	B
比較例3	j-1	A	A	C	C	A
比較例4	j-2	A	A	C	B	A

[0213] 表3の結果から、実施例の膜形成材料によれば、レジスト組成物の溶媒に対する耐性に優れ、反射防止性に優れ、エッチング耐性を有し、レジストパターンの形状が良好で倒れが少ないシリコン含有膜を形成できることが分かる。

産業上の利用可能性

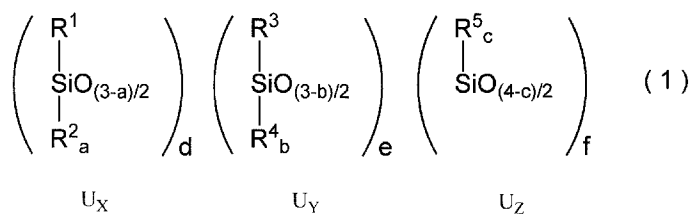
[0214] 本発明に係るレジストプロセス用膜形成材料は、レジストプロセスにおけるレジスト中間膜、レジスト下層膜等の各種シリコン含有膜の形成材料として好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 保護された2つ以上のアルコール性水酸基を有するシランモノマーに由来する構造単位を有する重合体、及び有機溶媒を含有するレジストプロセス用膜形成材料。

[請求項2] 上記重合体が、下記式(1)で表される構造を有する請求項1に記載のレジストプロセス用膜形成材料。

[化1]



(式(1)中、

R^1 は、保護された2つ以上のアルコール性水酸基を含む1価の有機基、又は保護された1つのアルコール性水酸基を含む1価の有機基である。

R^2 は、保護された2つ以上のアルコール性水酸基を含む1価の有機基、保護された1つのアルコール性水酸基を含む1価の有機基、水素原子、ヒドロキシ基、又は保護されたアルコール性水酸基を有さない置換若しくは非置換の炭素数1～20の1価の炭化水素基である。 a は、0又は1である。但し、 R^1 が保護された1つのアルコール性水酸基を含む1価の有機基である場合は、 a は1である。

R^3 は、保護されたアルコール性水酸基を有さない、光吸収性基を有する1価の有機基である。

R^4 は、水素原子、ヒドロキシ基、保護されたアルコール性水酸基を有さない置換又は非置換の炭素数1～20の1価の炭化水素基である。 b は、0又は1である。

R^5 は、保護されたアルコール性水酸基を有さない、非光吸収性の置換若しくは非置換の1価の脂肪族炭化水素基である。 c は、0～2

の整数である。c が 2 の場合、複数の R^5 は、同一でも異なってもよい。

d は、上記重合体を構成する全構造単位に対する構造単位 U_x のモル比率を表す。

e は、上記重合体を構成する全構造単位に対する構造単位 U_y のモル比率を表す。

f は、上記重合体を構成する全構造単位に対する構造単位 U_z のモル比率を表す。

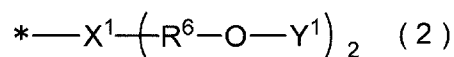
d、e 及び f は、それぞれ $0 < d < 1$ 、 $0 \leq e < 1$ 及び $0 \leq f < 1$ を満たし、かつ $d + e + f \leq 1$ である。）

[請求項3] 上記式 (1) における e が、 $0 < e < 1$ を満たす請求項 2 に記載のレジストプロセス用膜形成材料。

[請求項4] 上記式 (1) における f が、 $0 < f < 1$ を満たす請求項 2 又は請求項 3 に記載のレジストプロセス用膜形成材料。

[請求項5] 上記 R^1 及び R^2 で表される保護された 2 つ以上のアルコール性水酸基を含む 1 価の有機基が、下記式 (2) で表される請求項 2、請求項 3 又は請求項 4 に記載のレジストプロセス用膜形成材料。

[化2]



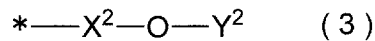
(式 (2) 中、 X^1 は、炭素数 1 ～ 20 の 3 価の有機基である。 R^6 は、それぞれ独立して、単結合、又は置換若しくは非置換の炭素数 1 ～ 10 の 2 価の炭化水素基である。 Y^1 は、それぞれ独立して 1 価の保護基であるか、2 つの Y^1 が互いに結合して 2 価の保護基を形成していてもよい。* は、結合部位を示す。)

[請求項6] 上記 X^1 が、置換又は非置換の炭素数 1 ～ 20 の 3 価の脂肪族炭化水素基である請求項 5 に記載のレジストプロセス用膜形成材料。

[請求項7] 上記 R^1 及び R^2 で表される保護された 1 つのアルコール性水酸基を含む 1 価の有機基が、下記式 (3) で表される請求項 2 から請求項

6のいずれか1項に記載のレジストプロセス用膜形成材料。

[化3]



(式(3)中、 X^2 は、単結合、又は炭素数1～20の2価の有機基である。 Y^2 は、1価の保護基である。 $*$ は、結合部位を示す。)

[請求項8]

請求項1から請求項7のいずれか1項に記載のレジストプロセス用膜形成材料により、基板の少なくとも一方の面側に、シリコン含有膜を形成する工程と、

酸解離性基を有する重合体及び感放射線性酸発生体を含む感放射線性樹脂組成物により、上記シリコン含有膜の上記基板とは反対の面側に、レジスト膜を形成する工程と、

上記レジスト膜を露光する工程と、

上記露光されたレジスト膜を現像する工程とを備えるパターン形成方法。

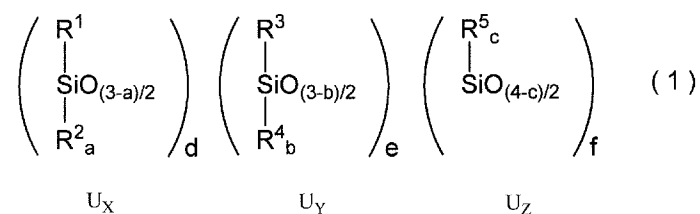
[請求項9]

上記レジスト膜の現像を有機溶媒含有液により行う請求項8に記載のパターン形成方法。

[請求項10]

下記式(1)で表される構造を有する重合体。

[化4]



(式(1)中、

R^1 は、保護された2つ以上のアルコール性水酸基を含む1価の有機基、又は保護された1つのアルコール性水酸基を含む1価の有機基である。

R^2 は、保護された2つ以上のアルコール性水酸基を含む1価の有機基、保護された1つのアルコール性水酸基を含む1価の有機基、水

素原子、ヒドロキシ基、又は保護されたアルコール性水酸基を有さない置換若しくは非置換の炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基である。

a は、0 又は 1 である。但し、 R^1 が保護された 1 つのアルコール性水酸基を含む 1 価の有機基である場合は、a は 1 である。

R^3 は、保護されたアルコール性水酸基を有さない、光吸収性基を有する 1 価の有機基である。

R^4 は、水素原子、ヒドロキシ基、保護されたアルコール性水酸基を有さない置換又は非置換の炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基である。b は、0 又は 1 である。

R^5 は、保護されたアルコール性水酸基を有さない、非光吸収性の置換若しくは非置換の 1 価の脂肪族炭化水素基である。c は、0 ~ 2 の整数である。c が 2 の場合、複数の R^5 は、同一でも異なってもよい。

d は、上記重合体を構成する全構造単位に対する構造単位 U_x のモル比率を表す。

e は、上記重合体を構成する全構造単位に対する構造単位 U_y のモル比率を表す。

f は、上記重合体を構成する全構造単位に対する構造単位 U_z のモル比率を表す。

d、e 及び f は、それぞれ $0 < d < 1$ 、 $0 \leq e < 1$ 及び $0 \leq f < 1$ を満たし、かつ $d + e + f \leq 1$ である。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006231

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/11(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, C08G77/14(2006.01)n

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)

G03F7/004-7/18, C08G77/00-77/62

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	JP 2015-129908 A (Central Glass Co., Ltd.), 16 July 2015 (16.07.2015), claims; paragraphs [0037] to [0047]; examples 3-1, 3-3 & US 2016/0266491 A1 claims; paragraphs [0092] to [0103]; examples 3-1, 3-3 & WO 2015/064509 A1 & TW 201527890 A & CN 105706000 A & KR 10-2016-0078486 A	1-5, 7

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 May 2017 (01.05.17)

Date of mailing of the international search report
16 May 2017 (16.05.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006231

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-015974 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 January 2007 (25.01.2007), claims; examples 5, 7, 9 to 12, 15, 17 & US 2007/0009832 A1 claims; examples 5, 7, 9 to 12, 15, 17 & EP 1741705 A1 & KR 10-2007-0006588 A & TW I390352 B	1-2, 4-7
X Y	JP 2005-352107 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 22 December 2005 (22.12.2005), claims; paragraph [0027]; preparation examples 1, 3; examples 1 to 2, 7 & US 2005/0274692 A1 claims; preparation examples 1, 3; examples 1 to 2, 7 & KR 10-2006-0048304 A & TW 200611075 A	1-7 8-9
X Y	JP 2005-352104 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 22 December 2005 (22.12.2005), claims; examples 3 to 4 & US 2005/0277058 A1 claims; examples 3 to 4 & KR 10-2006-0046423 A & TW 200604735 A	1-8 9
X Y	JP 2005-048152 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 February 2005 (24.02.2005), claims; examples (Family: none)	1, 8 9
Y	WO 2016/009965 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 21 January 2016 (21.01.2016), paragraphs [0111] to [0117] & TW 201615757 A	8-9
A	JP 2006-009000 A (Toray Fine Chemicals Co., Ltd.), 12 January 2006 (12.01.2006), paragraphs [0098] to [0099] (Family: none)	1-9
A	WO 2012/039337 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 29 March 2012 (29.03.2012), claims; paragraph [0096] & JP 5862894 B2 & US 2013/0183830 A1 claims & KR 10-2013-0106387 A & TW 201227176 A	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006231

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/077960 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 25 August 2005 (25.08.2005), claims & JP 4605018 B2 & US 2007/0173625 A1 claims & KR 10-2007-0010124 A	1-9
A	JP 63-101388 A (Dow Corning Corp.), 06 May 1988 (06.05.1988), claims & US 4908228 A claims & EP 266895 A2 & FI 874335 A	1-9
P,X	WO 2016/121686 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 04 August 2016 (04.08.2016), claims; paragraph [0046]; synthesis examples 1 to 5; examples 1 to 13 & TW 201635036 A	1-9
P,X	WO 2016/080226 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 26 May 2016 (26.05.2016), claims; paragraphs [0031] to [0032]; paragraph [0037], formula (3-4); paragraphs [0095] to [0097]; example 4 & TW 201634614 A	1-5, 7-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006231

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.:
1-9

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/JP2017/006231

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

Document 1: JP 2005-352104 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 22 December 2005 (22.12.2005), claims; examples 3 to 4 & US 2005/0277058 A1 claims; examples 3 to 4 & KR 10-2006-0046423 A & TW 200604735 A

Document 2: JP 2006-009000 A (Toray Fine Chemicals Co., Ltd.), 12 January 2006 (12.01.2006), paragraphs [0098] to [0099] (Family: none) (Invention 1) claims 1-9

Document 1 sets forth a resist processing film forming material which contains an organic solvent and a polymer that has a structural unit derived from "(2, 3-dimethoxypropoxy)propyl trimethoxy silane".

As set forth in document 2, the "methoxy group" is a protecting group of an alcoholic hydroxyl group.

Therefore, Claims 1-7 lack novelty in the light of the document 1.

Since claims 1-7 are relevant to inventions which involve all of the matters to define the invention firstly set forth in claims and which have a same category, claims 1-7 are classified into Invention 1 although claims 1-7 have no special technical feature.

Although the inventions of claims 8-9 are other inventions in which a well-known technique has been added to the inventions of claims 1-7 and do not exhibit any new effect, as a result of carrying out the search on the inventions of claims 1-7 to be searched, the inventions of claims 8-9 are relevant to invention on which it is substantially possible to carry out a search without necessity for any additional prior-art search or judgment, and are therefore classified into Invention 1.

(Invention 2) claim 10

It is not considered that claim 10 has a technical feature which is same as or corresponding to claims 1-9 classified into Invention 1.

In addition, claim 10 has no relationship such that said claim 10 is substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 1.

Consequently, claim 10 cannot be classified into Invention 1, and is classified into Invention 2.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/11(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, C08G77/14(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/004-7/18
C08G77/00-77/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	JP 2015-129908 A（セントラル硝子株式会社）2015.07.16, 特許請求の範囲, [0037]～[0047], 実施例3-1, 実施例3-3 & US 2016/0266491 A1, claims, [0092]-[0103], example 3-1, example 3-3 & WO 2015/064509 A1 & TW 201527890 A & CN 105706000 A & KR 10-2016-0078486 A	1-5, 7

☑ 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

01.05.2017

国際調査報告の発送日

16.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

石附 直弥

2H

4006

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2007-015974 A (信越化学工業株式会社) 2007. 01. 25, 特許請求の範囲, 実施例 5 と 7 と 9 ~ 12 と 15 と 17 & US 2007/0009832 A1, claims, examples 5, 7, 9-12, 15, 17 & EP 1741705 A1 & KR 10-2007-0006588 A & TW I390352 B	1-2, 4-7
X Y	JP 2005-352107 A (信越化学工業株式会社) 2005. 12. 22, 特許請求の範囲, [0027], 製造例 1 と 3, 実施例 1 ~ 2 と 7 & US 2005/0274692 A1, claims, preparation examples 1, 3, examples 1-2, 7 & KR 10-2006-0048304 A & TW 200611075 A	1-7 8-9
X Y	JP 2005-352104 A (信越化学工業株式会社) 2005. 12. 22, 特許請求の範囲, 実施例 3 ~ 4 & US 2005/0277058 A1, claims, examples 3-4 & KR 10-2006-0046423 A & TW 200604735 A	1-8 9
X Y	JP 2005-048152 A (信越化学工業株式会社) 2005. 02. 24, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1, 8 9
Y	WO 2016/009965 A1 (日産化学工業株式会社) 2016. 01. 21, [0111]-[0117] & TW 201615757 A	8-9
A	JP 2006-009000 A (東レ・ファインケミカル株式会社) 2006. 01. 12, [0098] ~ [0099] (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2012/039337 A1 (日産化学工業株式会社) 2012. 03. 29, 請求の範囲, [0096] & JP 5862894 B2 & US 2013/0183830 A1, claims & KR 10-2013-0106387 A & TW 201227176 A	1-9
A	WO 2005/077960 A1 (東亜合成株式会社) 2005. 08. 25, 請求の範囲 & JP 4605018 B2 & US 2007/0173625 A1, claims & KR 10-2007-0010124 A	1-9
A	JP 63-101388 A (ダウ コーニング コーポレーション) 1988. 05. 06, 特許請求の範囲 & US 4908228 A, claims & EP 266895 A2 & FI 874335 A	1-9
P, X	WO 2016/121686 A1 (日産化学工業株式会社) 2016. 08. 04, 請求の範囲, [0046], 合成例 1 ~ 5, 実施例 1 ~ 13 & TW 201635036 A	1-9
P, X	WO 2016/080226 A1 (日産化学工業株式会社) 2016. 05. 26, 請求の範囲, [0031]-[0032], [0037]式(3-4), [0095]-[0097], 実施例 4 & TW 201634614 A	1-5, 7-9

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 1-9

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。

文献 1 : JP 2005-352104 A (信越化学工業株式会社) 2005.12.22, 特許請求の範囲, 実施例 3 ~ 4 & US 2005/0277058 A1, claims, examples 3-4 & KR 10-2006-0046423 A & TW 200604735 A

文献 2 : JP 2006-009000 A (東レ・ファインケミカル株式会社) 2006.01.12, [0098] ~ [0099] (ファミリーなし)

(発明 1) 請求項 1 ~ 9

文献 1 には、「(2, 3-ジメトキシプロポキシ) プロピルトリメトキシシラン」に由来する構造単位を有する重合体、及び有機溶媒を含有するレジストプロセス膜形成材料が記載されている。この「メトキシ基」は、文献 2 に記載のとおり、アルコール性水酸基の保護基である。よって、請求項 1 ~ 7 は、文献 1 より新規性が欠如している。

そして、請求項 1 ~ 7 は、特許請求の範囲の最初に記載された発明の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの請求項に係る発明であるため、特別な技術的特徴を有しないが、これらを発明 1 に区分する。

請求項 8 ~ 9 に係る発明は、請求項 1 ~ 7 に係る発明に対して周知技術の付加をした他の発明であって新たな効果を奏するものではないところ、審査対象とした請求項 1 ~ 7 に係る発明について審査した結果、実質的に追加的な先行技術調査又は判断を必要とすることなく審査をすることが可能な発明であるので、発明 1 に区分する。

(発明 2) 請求項 10

請求項 10 は、発明 1 に区分された請求項 1 ~ 9 と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。

さらに、請求項 10 は、発明 1 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項 10 は発明 1 に区分できず、発明 2 に区分する。