

(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
2018年9月7日(07.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/159356 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 183/08 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01)
C08G 77/28 (2006.01) G03F 7/26 (2006.01)
C09D 7/40 (2018.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/005724

(22) 国際出願日: 2018年2月19日(19.02.2018)

(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 2017-039801 2017年3月2日(02.03.2017) 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: 大坪 裕介(OOTSUBO 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). 栗田 俊輔(KURITA
Shunsuke); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目
9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 天野 一規(AMANO Kazunori);
〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町 1

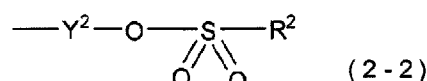
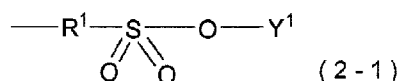
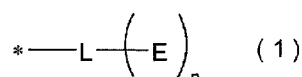
丁目1番18号 富士興業ビル6階 天
野特許事務所内 Hyogo (JP).

(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, JO, 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,

(54) Title: COMPOSITION FOR SILICON-CONTAINING-FILM FORMATION, SILICON-CONTAINING FILM,
PATTERN FORMATION METHOD, AND POLYSILOXANE

(54) 発明の名称: ケイ素含有膜形成用組成物、ケイ素含有膜、パターン形成方法及びポリシロキサン



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a composition for silicon-containing-film formation capable of forming a silicon-containing film which retains removability by etching with a fluorine-based gas and is excellent in terms of inhibition of the falling of resist pattern walls; the silicon-containing film; a pattern formation method; and a polysiloxane. The composition for silicon-containing-film formation comprises a polysiloxane having a group represented by formula (1) and a solvent. In formula (1), L is a single bond or a C₁₋₂₀ (n+1)-valent organic group, E is a group represented by formula (2-1) or (2-2), Y¹ is an (un)substituted C₆₋₂₀ aryl group or a C₁₋₂₀ monovalent aliphatic hydrocarbon group in which a hydrogen atom has been replaced with an electron-attracting group, and Y² is an (un)substituted C₆₋₂₀ arylenediyl group or a C₁₋₂₀ divalent aliphatic hydrocarbon group in which a hydrogen atom has been replaced with an electron-attracting group.

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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：フッ素系ガスによるエッチング除去性を維持しつつ、レジストパターンの倒壊抑制性に優れるケイ素含有膜を形成することができケイ素含有膜形成用組成物、ケイ素含有膜、パターン形成方法及びポリシロキサン提供を目的とする。本発明は、下記式（1）で表される基を有するポリシロキサンと、溶媒とを含有するケイ素含有膜形成用組成物である。下記式（1）中、Lは、単結合又は炭素数1～20の（n+1）価の有機基である。Eは式（2-1）又は（2-2）で表される基である。Y¹は置換若しくは非置換の炭素数6～20のアリール基又は水素原子が電子求引性基で置換された炭素数1～20の1価の脂肪族炭化水素基である。Y²は置換若しくは非置換の炭素数6～20のアレーンジイル基又は水素原子が電子求引性基で置換された炭素数1～20の2価の脂肪族炭化水素基である。

明 細 書

発明の名称：

ケイ素含有膜形成用組成物、ケイ素含有膜、パターン形成方法及びポリシロキサン

技術分野

[0001] 本発明は、ケイ素含有膜形成用組成物、ケイ素含有膜、パターン形成方法及びポリシロキサンに関する。

背景技術

[0002] 半導体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及びケイ素含有膜を介して積層されたレジスト膜を露光・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。近年、レジストパターンの微細化に伴い、レジストパターンの倒壊、マスクパターンのエッチング選択性の低下等が問題となっている。ここで、従来よりレジストパターンの倒壊やマスクパターンのエッチング選択性を改善するケイ素含有膜用材料、及びこのようなケイ素含有膜用材料を用いて基板上にパターンを形成する方法の検討がなされている（特開２００４－３１００１９号公報及び国際公開第２０１２／０３９３３７号参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２００４－３１００１９号公報
特許文献２：国際公開第２０１２／０３９３３７号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、レジストパターンの微細化が線幅４０ｎｍ以下となると、上記従来のケイ素含有膜では、これらの要求を満足させることはできていない。また、レジストパターンをマスクとして、ケイ素含有膜のパターンを形

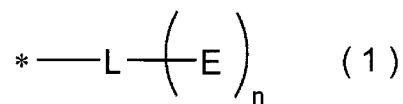
成した後に、ケイ素含有膜をフッ素系ガス等によるプラズマエッチングにより除去する際に、被加工基板がダメージを受けるという問題があることから、ケイ素含有膜の除去性の向上も必要になってきている。

[0005] 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、フッ素系ガスによるエッチング除去性を維持しつつ、レジストパターンの倒壊抑制性に優れるケイ素含有膜を形成することができるケイ素含有膜形成用組成物、ケイ素含有膜、パターン形成方法及びポリシロキサンを提供することにある。

課題を解決するための手段

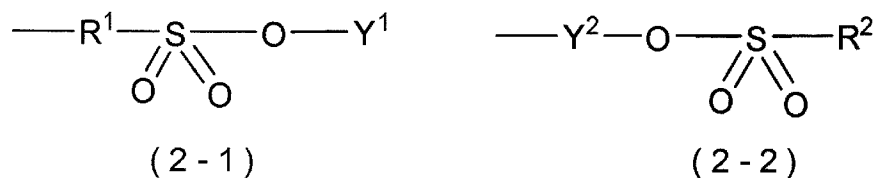
[0006] 上記課題を解決するためになされた発明は、下記式（１）で表される基を有するポリシロキサンと、溶媒とを含有するケイ素含有膜形成用組成物である。

[化1]



（式（１）中、Lは、単結合又は炭素数１～２０の（n＋１）価の有機基である。Eは、下記式（２－１）又は（２－２）で表される基である。nは、１～３の整数である。nが２以上の場合、Lは有機基であり、複数のEは同一又は異なる。＊は、上記ポリシロキサン中のケイ素原子に結合する部位を示す。）

[化2]



（式（２－１）中、R¹は、単結合又は炭素数１～２０の２価の有機基である。Y¹は、置換若しくは非置換の炭素数６～２０のアリール基又は少なくとも１つの水素原子が電子求引性基で置換された炭素数１～２０の１価の脂肪族

炭化水素基である。

式（２－２）中、 R^2 は、炭素数１～２０の１価の有機基である。 Y^2 は、置換若しくは非置換の炭素数６～２０のアレーンジイル基又は少なくとも１つの水素原子が電子求引性基で置換された炭素数１～２０の２価の脂肪族炭化水素基である。）

[0007] 上記課題を解決するためになされた別の発明は、当該ケイ素含有膜形成用組成物から形成されるケイ素含有膜である。

[0008] 上記課題を解決するためになされたさらに別の発明は、当該ケイ素含有膜形成用組成物の塗工により基板の上側にケイ素含有膜を形成する工程と、上記ケイ素含有膜にパターンを形成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さらに別の発明は、上記式（１）で表される基を有するポリシロキサンである。

発明の効果

[0010] 本発明のケイ素含有膜形成用組成物及びパターン形成方法によれば、フッ素系ガスによるエッチング除去性を維持しつつ、レジストパターンの倒壊抑制性に優れるケイ素含有膜を形成することができ、また、レジストパターン形成工程におけるアルカリ現像液に対する耐性に優れ、かつ、アルカリ性過酸化水素水による剥離性に優れるケイ素含有膜を形成することができる。さらに、本発明のケイ素含有膜形成用組成物は、保存安定性にも優れている。本発明のケイ素含有膜は、フッ素系ガスによるエッチング除去性を維持しつつ、レジストパターンの倒壊抑制性に優れており、また、レジストパターン形成工程におけるアルカリ現像液に対する耐性に優れ、かつ、アルカリ性過酸化水素水による剥離性に優れている。本発明のポリシロキサンは、当該ケイ素含有膜形成用組成物のポリシロキサン成分として好適に用いることができる。従って、これらは、多層レジストプロセスに好適に使用することができる。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、本発明のケイ素含有膜形成用組成物、ポリシロキサン、ケイ素含有膜及びパターン形成方法の実施形態について説明する。

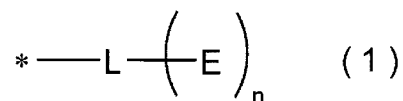
[0012] <ケイ素含有膜形成用組成物>

当該ケイ素含有膜形成用組成物は、式（１）で表される基を有するポリシロキサン（以下、「[A] ポリシロキサン」ともいう）と、溶媒（以下、「[B] 溶媒」ともいう）とを含有する。当該ケイ素含有膜形成用組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において、任意成分を含有していてもよい。以下、各成分について説明する。

[0013] <[A] ポリシロキサン>

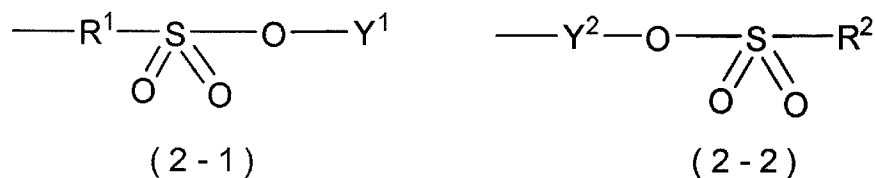
[A] ポリシロキサンは、下記式（１）で表される基（以下、「基（１）」ともいう）を有するポリシロキサンである。

[0014] [化3]



[0015] 上記式（１）中、Lは、単結合又は炭素数１～２０の（n＋１）価の有機基である。Eは、下記式（２－１）又は（２－２）で表される基（以下、「基（１１－１）」又は（１１－２）」ともいう）である。nは、１～３の整数である。nが２以上の場合、Lは有機基であり、複数のEは同一又は異なる。＊は、上記ポリシロキサン中のケイ素原子に結合する部位を示す。

[0016] [化4]



[0017] 上記式（２－１）中、R¹は、単結合又は炭素数１～２０の２価の有機基である。Y¹は、置換若しくは非置換の炭素数６～２０のアリール基又は少なくとも１つの水素原子が電子求引性基で置換された炭素数１～２０の１価の脂

肪族炭化水素基である。

上記式（2-2）中、 R^2 は、炭素数1～20の1価の有機基である。 Y^2 は、置換若しくは非置換の炭素数6～20のアレーンジイル基又は少なくとも1つの水素原子が電子求引性基で置換された炭素数1～20の2価の脂肪族炭化水素基である。

[0018] 当該ケイ素含有膜形成用組成物は、[A] ポリシロキサンと[B] 溶媒とを含有することで、フッ素系ガスによるエッチング除去性を維持しつつ、レジストパターンの倒壊抑制性に優れ、また、レジストパターン形成工程におけるアルカリ現像液に対する耐性に優れ、かつアルカリ性過酸化水素水による剥離性に優れるケイ素含有膜を形成することができ、さらに、保存安定性にも優れる。当該ケイ素含有膜形成用組成物が上記構成を備えることで、上記効果を奏する理由については必ずしも明確ではないが、例えば以下のように推察することができる。すなわち、当該ケイ素含有膜形成用組成物は、[A] ポリシロキサンが、電子求引性基等が結合しているスルホン酸エステル構造を含む基（1）を有している。このスルホン酸エステル構造は、電子求引性基等が結合しているので、常温でも加熱しても開裂し難い。そのため、当該ケイ素含有膜形成用組成物は保存安定性に優れ、また、形成されたケイ素含有膜はアルカリ現像液に対する耐性に優れる。また、このスルホンエステル構造はアルカリ性過酸化水素水によって開裂し、スルホ基が生じるので、ケイ素含有膜はアルカリ性過酸化水素水による剥離性に優れるものとなる。

[0019] [基（1）]

上記式（1）のLで表される炭素数1～20の（n+1）価の有機基としては、炭素数1～20の（n+1）価の炭化水素基、この炭化水素基の炭素-炭素間に2価のヘテロ原子含有基を含む基（ α ）、上記炭化水素基及び上記基（ α ）が有する水素原子の一部又は全部を1価のヘテロ原子含有基で置換した基等が挙げられる。

[0020] 炭素数1～20の（n+1）価の炭化水素基としては、例えば炭素数1～

20の(n+1)価の鎖状炭化水素基、炭素数3~20の(n+1)価の脂環式炭化水素基、炭素数6~20の(n+1)価の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

[0021] 炭素数1~20の(n+1)価の鎖状炭化水素基としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン等のアルカン、エテン、プロペン、ブテン等のアルケン、エチン、プロピン、ブチン等のアルキンなどが有する2~4個の水素原子を除いた基等が挙げられる。

[0022] 炭素数3~20の(n+1)価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカン、ノルボルナン、アダマントン、トリシクロデカン等の橋かけ環飽和炭化水素などの脂環式飽和炭化水素、シクロペンテン、シクロヘキセン等のシクロアルケン、ノルボルネン、トリシクロデセン等の橋かけ環不飽和炭化水素などの脂環式不飽和炭化水素などが有する2~4個の水素原子を除いた基等が挙げられる。

[0023] 炭素数6~20の(n+1)価の芳香族炭化水素基としては、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、ナフタレン、メチルナフタレン、アントラセン、メチルアントラセン等のアレーンが有する2~4個の芳香環上の水素原子又は2~4個の芳香環上及びアルキル基上の水素原子を除いた基等が挙げられる。

[0024] 2価及び1価のヘテロ原子含有基を構成するヘテロ原子としては、例えば酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子、ハロゲン原子等が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0025] 2価のヘテロ原子含有基としては、例えば-O-、-CO-、-S-、-CS-、-NR'-、これらのうちの2つ以上を組み合わせた基等が挙げられる。R'は、水素原子又は1価の炭化水素基である。これらの中で、-O-及び-S-が好ましい。

[0026] 1価のヘテロ原子含有基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基

、アミノ基、スルファニル基等が挙げられる。これらの中でハロゲン原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

[0027] 上記式(1)の n としては、1及び2が好ましく、1がより好ましい。

[0028] L としては、 $(n+1)$ 価の炭化水素基及びこの炭化水素基の炭素-炭素間に2価のヘテロ原子含有基を含む基が好ましく、 $(n+1)$ 価の鎖状炭化水素基又は芳香族炭化水素基及びこれらの炭化水素基の炭素-炭素間に2価のヘテロ原子含有基を含む基がより好ましい。 n が1の場合、 L としては、アルカンジイル基、アルカンジイル基の炭素-炭素間に-O-又は-S-を含む基、及びアレーンジイル基がさらに好ましく、メタンジイル基、エタンジイル基、プロパンジイル基、メタンジイルスルファニルメタンジイル基、メタンジイルスルファニルエタンジイル基、エタンジイルスルファニルエタンジイル基、プロパンジイルスルファニルメタンジイル基、プロパンジイルスルファニルエタンジイル基、メタンジイルオキシメタンジイル基、メタンジイルオキシエタンジイル基、エタンジイルオキシメタンジイル基、エタンジイルオキシエタンジイル基、プロパンジイルオキシメタンジイル基、プロパンジイルオキシエタンジイル基、及びベンゼンジイル基が特に好ましい。

[0029] L が炭化水素基の炭素-炭素間に2価のヘテロ原子含有基を含む基であると、ケイ素含有膜のフッ素系ガスによるエッチング除去性をより高めることができる。

[0030] [基(11-1)]

上記式(2-1)の R^1 で表される炭素数1~20の2価の有機基としては、例えば上記 L の $(n+1)$ 価の有機基として例示したもののうち n が1である基等が挙げられる。

[0031] R^1 としては、単結合が好ましい。

[0032] 上記式(2-1)の Y^1 で表される置換若しくは非置換の炭素数6~20のアリール基におけるアリール基としては、例えばフェニル基、ベンジル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等が挙げられる。

[0033] Y^1 の上記アリール基の置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭

素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アシロキシ基、炭化水素基、オキシ炭化水素基等が挙げられる。これらの中で、電子求引性の観点からハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基及びアシロキシ基が好ましく、ハロゲン原子がより好ましく、フッ素原子がさらに好ましい。

[0034] 上記Y¹の置換若しくは非置換の炭素数6～20のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオロフェニル基、クロロフェニル基、トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、フルオロベンジル基及びジフルオロベンジル基が好ましく、フェニル基、フルオロフェニル基及びフルオロベンジル基がより好ましく、フェニル基及びフルオロフェニル基がさらに好ましい。

[0035] 上記式(2-1)のY¹で表される少なくとも1つの水素原子が電子求引性基で置換された炭素数1～20の1価の脂肪族炭化水素基（以下、「電子求引性基置換脂肪族炭化水素基」ともいう）における脂肪族炭化水素基としては、例えば上記Lの炭素数1～20の(n+1)価の鎖状炭化水素基、炭素数3～20の(n+1)価の脂環式炭化水素基として例示したもののうち、nが1である2価の基に1個の水素原子を加えた基等が挙げられる。

[0036] Y¹の電子求引性基置換脂肪族炭化水素基における電子求引性基としては、例えばハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基、炭素数1～10の-O-を有する基、炭素数1～10の-SO-を有する基、炭素数1～10の-SO₂-を有する基、炭素数1～10の-CO-を有する基、炭素数1～10の-COO-を有する基等が挙げられる。

[0037] ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0038] 炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基としては、1価の基として、例えばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロエチル基、ヘキサフルオロ*i*-プロピル基、ペンタフルオロ*n*-プロピル基、ノナフルオロ*n*-ブチル基等のハロゲン化鎖

炭化水素基などが挙げられる。

[0039] 炭素数 1 ～ 10 の $-O-$ を有する基としては、1 価の基として、例えばメトキシ基、シクロヘキシルオキシ基、フェノキシ基等のオキシ炭化水素基、ヒドロキシフェニル基等のヒドロキシ芳香族炭化水素基、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラニル基等の環状エーテル基などが挙げられる。

[0040] 炭素数 1 ～ 10 の $-SO-$ を有する基としては、1 価の基として、例えばメチルスルホキシ基、フェニルスルホキシ基等のスルホキシ炭化水素基、 S -オキソテトラヒドロチオフェニル基等の環状スルホキシ基などが挙げられる。

[0041] 炭素数 1 ～ 10 の $-SO_2-$ を有する基としては、1 価の基として、例えばメチルスルホニル基、フェニルスルホニル基等のスルホニル炭化水素基、 S -ジオキソテトラヒドロチオフェニル基等の環状スルホニル基などが挙げられる。

[0042] 炭素数 1 ～ 10 の $-CO-$ を有する基としては、1 価の基として、例えばホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、オキソシクロヘキシル基、オキソアダマンチル基等の環状ケトン基などが挙げられる。

[0043] 炭素数 1 ～ 10 の $-COO-$ を有する基としては、1 価の基として、例えばホルミルオキシ基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシロキシ基、メトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等のカルボニルオキシ炭化水素基、ブチロラクトン-イル基、ノルボルナンラクトン-イル基等のラクトン構造を含む基などが挙げられる。

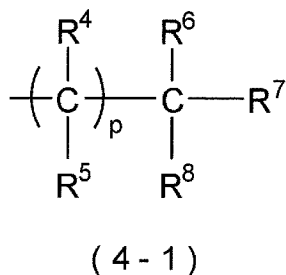
[0044] 電子求引性基としては、1 価の基として、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数 1 ～ 10 のハロゲン化炭化水素基、炭素数 1 ～ 10 の $-O-$ を有する基、炭素数 1 ～ 10 の $-SO-$ を有する基、炭素数 1 ～ 10 の $-SO_2-$ を有する基、炭素数 1 ～ 10 の $-CO-$ を有する基及び炭素数 1 ～ 10 の $-COO-$ を有する基が好ましく、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、フッ素化炭化水素基、オキシ炭化水素基、アシル基、カルボニルオキシ炭化水素基及びスルホニル炭化水素基がより好ましく、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、フッ

素化アルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基及びアルキルスルホニル基がさらに好ましく、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、アセチル基、メトキシカルボニル基及びメチルスルホニル基が特に好ましい。

[0045] 基(1)中に電子求引性基等としてフッ素原子を含むと、[A]ポリシロキサンから形成されるケイ素含有膜は、その上側に形成されるレジストパターン、特にアルカリ現像により形成されたポジ型のレジストパターンとの密着性がより向上すると考えられ、レジストパターンの倒壊抑制性がより向上する。[A]ポリシロキサンがフッ素原子を含むと、フッ素系ガスによるエッチング除去性がより向上する。また、[A]ポリシロキサンがフッ素原子を含むと、極端紫外線(EUV)を用いる場合の感放射線性樹脂組成物の感度を高めることができる。

[0046] Y¹の電子求引性基置換脂肪族炭化水素基としては、例えば下記式(4-1)で表される基等が挙げられる。

[0047] [化5]



[0048] 上記式(4-1)中、R⁴~R⁸は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~18の1価の炭化水素基又は1価の電子求引性基である。pは、0又は1である。但し、pが0の場合、R⁶~R⁸のうちの少なくとも1つは電子求引性基である。pが1の場合、R⁴~R⁸のうちの少なくとも1つは電子求引性基である。

[0049] R⁴~R⁸としては、水素原子、メチル基、フッ素原子、塩素原子、シアノ基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、メトキシカルボニル基、メチルスルホニル基及びアセトキシ基が好ましい。

[0050] Y¹としては、電子求引性基置換脂肪族炭化水素基が好ましい。

[0051] [基 (11-2)]

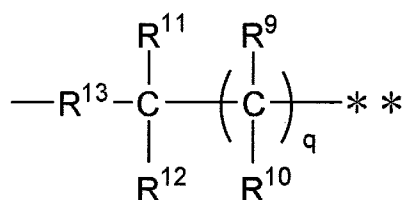
上記式 (2-2) の R² で表される炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基としては、例えば上記 L の (n + 1) 価の有機基として例示したもののうち、n が 1 である 2 価の有機基に 1 個の水素原子を加えた基等が挙げられる。これらの中で、1 価の炭化水素基が好ましく、1 価の鎖状炭化水素基がより好ましく、アルキル基がさらに好ましく、メチル基及びエチル基が特に好ましい。

[0052] 上記式 (2-2) の Y² で表される置換若しくは非置換の炭素数 6 ~ 20 のアレーンジイル基におけるアレーンジイル基としては、としては、例えばベンゼンジイル基、トルエンジイル基、キシレンジイル基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基等が挙げられる。これらの中で、ベンゼンジイル基が好ましい。

[0053] Y² の上記アレーンジイル基の置換基としては、例えば上記 Y¹ のアリール基の置換基として例示したもの等が挙げられる。これらの中で、ハロゲン原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

[0054] Y² の電子求引性基置換脂肪族炭化水素基としては、例えば下記式 (4-2) で表される基等が挙げられる。

[0055] [化6]



(4-2)

[0056] 上記式 (4-2) 中、R⁹ ~ R¹² は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 18 の 1 価の炭化水素基又は 1 価の電子求引性基である。R¹³ は、単結合、炭素数 1 ~ 18 の 2 価の炭化水素基又は 2 価の電子求引性基である。q は、0 又は 1 である。但し、q が 0 の場合、R¹¹ ~ R¹³ のうちの少なくとも 1 つは電子求引性基である。q が 1 の場合、R⁹ ~ R¹³ のうちの少なくとも 1

つは電子求引性基である。＊＊は、上記式（２－２）における－Ｏ－に結合する部位を示す。

[0057] $R^9 \sim R^{12}$ としては、水素原子、メチル基、フッ素原子、塩素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、メトキシ基、メトキシカルボニル基、メチルスルホニル基及びアセトキシ基が好ましい。

[0058] R^{13} としては、単結合が好ましい。

[0059] q としては、１が好ましい。

[0060] Y^2 としては、置換又は非置換のアレーンジイル基が好ましく、置換又は非置換のベンゼンジイル基がより好ましく、ベンゼンジイル基及びフルオロベンゼンジイル基がさらに好ましい。

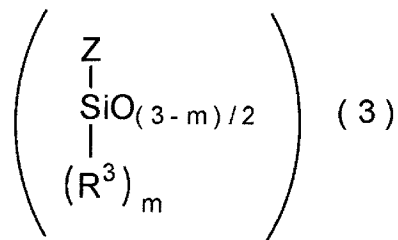
[0061] [A] ポリシロキサンは、上記基（１）を含む式（３）で表される第１構造単位（以下、「構造単位（１）」ともいう）を有している。[A] ポリシロキサンは、構造単位（１）以外に、後述する式（５）で表される第２構造単位（以下、「構造単位（１１）」ともいう）及び／又は後述する式（６）で表される第３構造単位（以下、「構造単位（１１１）」ともいう）をさらに有することが好ましく、本発明の効果を損なわない範囲において、構造単位（１）～（１１１）以外のその他の構造単位を有していてもよい。以下、各構造単位について説明する。

[0062] [構造単位（１）]

構造単位（１）は、下記式（３）で表される構造単位である。当該ケイ素含有膜形成用組成物は、[A] ポリシロキサンが構造単位（１）を有することで、アルカリ現像液に対する耐性、レジストパターンの倒壊抑制性、アルカリ性過酸化水素水による剥離性、及び保存安定性をより向上させることができる。

[0063]

[化7]



[0064] 上記式(3)中、Zは、上記基(1)である。R³は、-SO₂O-を含まない炭素数1～20の1価の有機基、水素原子又はヒドロキシ基である。mは、0～2の整数である。mが2の場合、2つのR³は同一又は異なる。

[0065] R³で表される-SO₂O-を含まない炭素数1～20の1価の有機基としては、例えば、上記式(2-2)のR²の炭素数1～20の1価の有機基と同様のもの等が挙げられる。

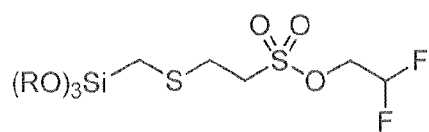
[0066] R³としては、アルコキシ基及びヒドロキシ基が好ましい。

[0067] mとしては、0及び1が好ましく、0がより好ましい。

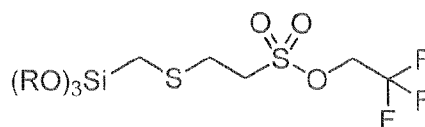
[0068] 構造単位(1)を与える単量体としては、例えば基(11-1)を有するものとして、下記式(i-1-1)～(i-1-18)で表される化合物(以下、「化合物(i-1-1)～(i-1-18)」ともいう)が、基(11-2)で表される基を有するものとして、下記式(i-2-1)～(i-2-3)で表される化合物(以下、「化合物(i-2-1)～(i-2-3)」ともいう)等が挙げられる。

[0069]

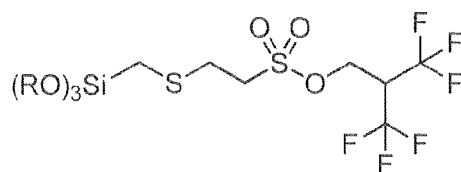
[化8]



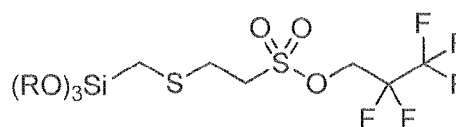
(i-1-1)



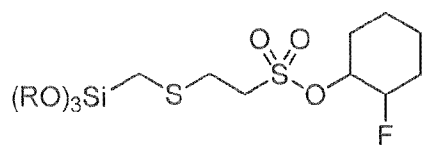
(i-1-2)



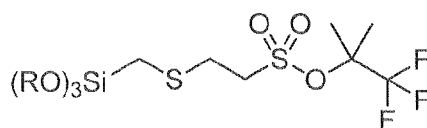
(i-1-3)



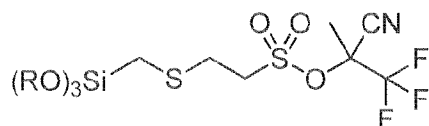
(i-1-4)



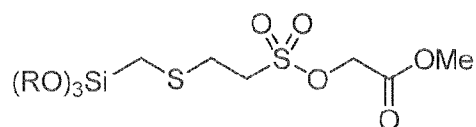
(i-1-5)



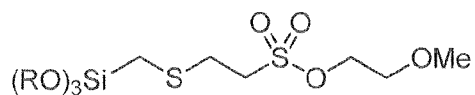
(i-1-6)



(i-1-7)



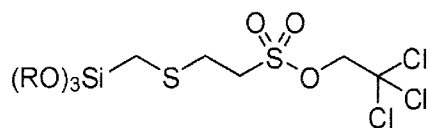
(i-1-8)



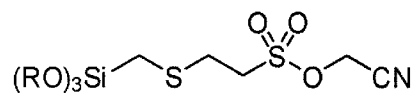
(i-1-9)

[0070]

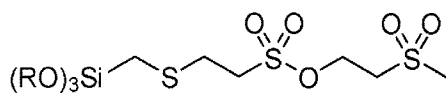
[化9]



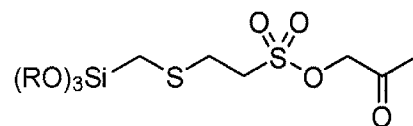
(i-1-10)



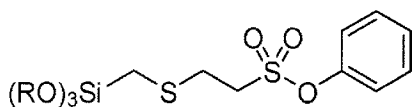
(i-1-11)



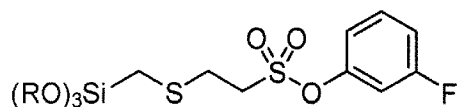
(i-1-12)



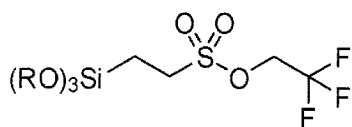
(i-1-13)



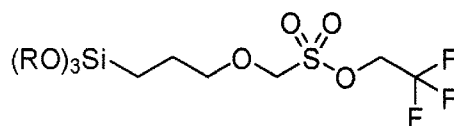
(i-1-14)



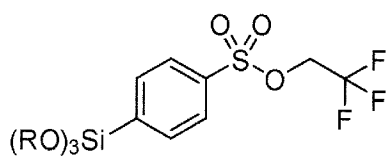
(i-1-15)



(i-1-16)



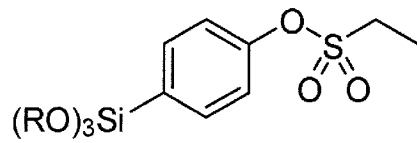
(i-1-17)



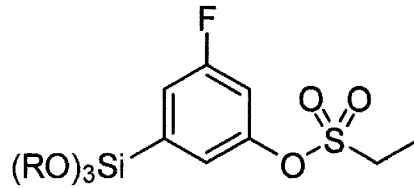
(i-1-18)

[0071]

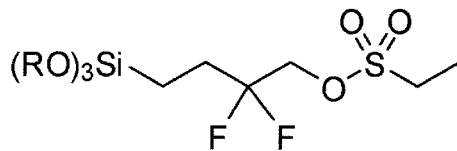
[化10]



(i-2-1)



(i-2-2)



(i-2-3)

[0072] 上記式 (i-1-1) ~ (i-1-18) 及び (i-2-1) ~ (i-2-3) 中、Rは、炭素数1~20の1価の炭化水素基である。

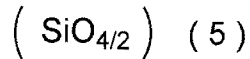
[0073] Rの炭化水素基としては、アルキル基が好ましく、メチル基及びエチル基がより好ましい。

[0074] 構造単位 (I) の含有割合の下限としては、[A] ポリシロキサン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、2モル%がさらに好ましく、5モル%が特に好ましく、8モル%がさらに特に好ましい。上記含有割合の上限としては、80モル%が好ましく、50モル%がより好ましく、30モル%がさらに好ましく、20モル%が特に好ましい。当該ケイ素含有膜形成用組成物は、構造単位 (I) の含有割合を上記範囲とすることで、アルカリ現像液に対する耐性、レジストパターンの倒壊抑制性、アルカリ性過酸化水素水による剥離性及び保存安定性をさらに向上させることができる。

[0075] [構造単位 (II)]

構造単位 (II) は、下記式 (5) で表される構造単位である。当該ケイ素含有膜形成用組成物は、[A] ポリシロキサンが構造単位 (II) を有することで、ケイ素含有膜の酸素系ガスによるエッチング耐性をより高めることができる。

[0076] [化11]



[0077] 構造単位 (11) を与える単量体としては、例えば

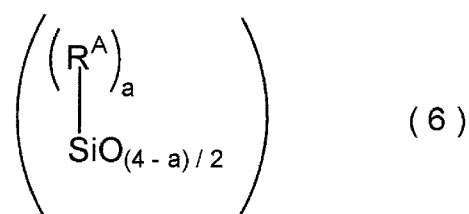
テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン、テトラクロロシラン、テトラブロモシラン等のテトラハロシランなどが挙げられる。

[0078] [A] ポリシロキサンが構造単位 (11) を有する場合、構造単位 (11) の含有割合の下限としては、[A] ポリシロキサンを構成する全構造単位に対して、1 モル%が好ましく、10 モル%がより好ましく、30 モル%がさらに好ましく、60 モル%が特に好ましい。上記含有割合の上限としては、95 モル%が好ましく、90 モル%がより好ましく、85 モル%がさらに好ましく、80 モル%が特に好ましい。当該ケイ素含有膜形成用組成物は、構造単位 (11) の含有割合を上記範囲とすることで、ケイ素含有膜のアルカリ現像液に対する耐性、酸素系ガスによるエッチング耐性をさらに高めることができる。

[0079] [構造単位 (111)]

構造単位 (111) は、下記式 (6) で表される構造単位である。当該ケイ素含有膜形成用組成物は、[A] ポリシロキサンが構造単位 (111) を有することで、ケイ素含有膜の種々の特性を調整することができる。

[0080] [化12]



[0081] 上記式 (6) 中、 R^{A} は、 $-\text{SO}_2\text{O}-$ を含まない炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基である。 a は、1 又は 2 である。 a が 2 の場合、2 つの R^{A} は同一又は異なる。

[0082] R^A で表される $-SO_2O-$ を含まない炭素数1~20の1価の有機基としては、例えば上記式(2-2)の R^2 の炭素数1~20の1価の有機基と同様のもの等が挙げられる。これらの中で炭化水素基が好ましく、鎖状炭化水素基及び芳香族炭化水素基がより好ましく、アルキル基及びアリール基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、フェニル基及びナフチル基が特に好ましい。

[0083] a としては、1が好ましい。

[0084] 構造単位(III)を与える単量体としては、例えばメチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチ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、シクロヘキシルトリクロロシラン等が挙げられる。

[0085] [A] ポリシロキサンが構造単位(III)を有する場合、構造単位(III)の含有割合の下限としては、[A] ポリシロキサン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、8モル%がさらに好ましく、12モル%が特に好ましい。上記含有割合の上限としては、80モル%が好ましく、50モル%がより好ましく、40モル%がさらに好ましく、25モル%がさらに特に好ましい。

[0086] [その他の構造単位]

[A] ポリシロキサンは、本発明の効果を損なわない限り、その他の構造単位として、上記構造単位(I)~(III)以外の構造単位を有していてもよい。他の構造単位としては、例えば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等が挙げられる。[A] ポリシロキサン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] ポリシロキサンを構成する全構造単位に対して、10モル%が好ましく、5モル%がより好ましく、2モル%がさらに好ましく、5モル%が特に好ましい。

[0087] [A] ポリシロキサンの含有量の下限としては、当該ケイ素含有膜形成用

組成物の全固形分に対して、50質量%が好ましく、80質量%がより好ましく、90質量%がさらに好ましく、95質量%が特に好ましい。上記含有量の上限としては、100質量%が好ましく、99質量%が好ましく、97質量%がより好ましい。当該ケイ素含有膜形成用組成物の全固形分とは、[B] 溶媒以外の成分の総和をいう。[A] ポリシロキサンは、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。

[0088] [A] ポリシロキサンの重量平均分子量 (Mw) 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がさらに好ましく、1,700が特に好ましい。上記Mwの上限としては、100,000が好ましく、20,000がより好ましく、7,000がさらに好ましく、3,000が特に好ましい。

[0089] 本明細書における [A] ポリシロキサンのMwは、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：1.0mL/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ー（検出器：示差屈折計）により測定した値である。

[0090] [A] ポリシロキサンは、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。加水分解縮合反応により、各加水分解性シランモノマーは種類に関係なくポリシロキサン中に取り込まれると考えられ、合成された [A] ポリシロキサンにおける構造単位 (I) ~ (III) 及びその他の構造単位の含有割合は、合成反応に用いた各単量体化合物の使用量の割合と通常、同等になる。

[0091] < [B] 溶媒 >

当該ケイ素含有膜形成用組成物は、[B] 溶媒を含有する。[B] 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、水等が挙げられる。[B] 溶媒は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

- [0092] アルコール系溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*s*o*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*s*o*-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。
- [0093] 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*s*o*-ブチルケトン、シクロヘキサノン等が挙げられる。
- [0094] エーテル系溶媒としては、例えばエチルエーテル、*i*s*o*-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。
- [0095] 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。
- [0096] 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。
- [0097] 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。
- [0098] 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。

[0099] [B] 溶媒中の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の含有率の下限としては、20質量%が好ましく、60質量%がより好ましく、90質量%がさらに好ましく、100質量%が特に好ましい。

[0100] 当該ケイ素含有膜形成用組成物における[B] 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。

[0101] <任意成分>

当該ケイ素含有膜形成用組成物は、塩基性化合物、酸発生剤等の任意成分を含有していてもよい。

[0102] [塩基性化合物]

塩基性化合物（塩基発生剤を含む）としては、例えば塩基性アミノ基を有する化合物や、酸の作用又は熱の作用により塩基性アミノ基を有する化合物となる化合物（塩基発生剤）が挙げられる。より具体的には、アミン化合物、並びに塩基発生剤としてのアミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物などが挙げられる。当該ケイ素含有膜形成用組成物に塩基化合物が含有されている場合、当該ケイ素含有膜形成用組成物の硬化を促進することができ、また、得られるケイ素含有膜の酸性液に対する剥離性をより高めること等ができる。

[0103] 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。

[0104] 上記アミド基含有化合物としては、例えばN-t-ブトキシカルボニル-4-ヒドロキシピペリジン、N-t-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-t-ブトキシカルボニル-2-カルボキシピロリジン等のN-t-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物、N-t-アミロキシカルボニル-4-ヒドロキシピペリジン等のN-t-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。

[0105] 上記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。

。

[0106] 上記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。

[0107] 本実施形態では、これらの中でも特に、アミド基含有化合物及び含窒素複素環化合物が好ましい。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より好ましく、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)ピペリジンがさらに好ましい。含窒素複素環化合物としては、3-(N-ピペリジノ)-1, 2-プロパンジオールが好ましい。

[0108] 当該ケイ素含有膜形成用組成物が塩基性化合物を含有する場合、この塩基性化合物の[A]ポリシロキサン100質量部に対する含有量としては、0.01質量部が好ましく、0.1質量%がより好ましく、0.5質量部がさらに好ましく、1質量部が特に好ましい。上記含有量の上限としては、20質量部が好ましく、10質量部がより好ましく、5質量部がさらに好ましい。

[0109] [酸発生剤]

酸発生剤は、紫外光の照射及び／又は加熱により酸を発生する化合物である。当該ケイ素含有膜形成用組成物は、酸発生剤を含有すると硬化を促進す

ることができ、その結果、ケイ素含有膜の強度をより高めることができ、溶剤耐性や酸素ガスエッチング耐性を高めることができる。酸発生剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0110] 酸発生剤としては、例えばオニウム塩化合物、N-スルホニルオキシイミド化合物等が挙げられる。

[0111] 上記オニウム塩化合物としては、例えばスルホニウム塩、テトラヒドロチオフェニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

[0112] 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-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、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。

[0113] 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-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート等が挙げられる。

[0114] 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-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオ

ロー n-ブタンスルホネート等が挙げられる。

[0115] アンモニウム塩としては、例えばトリメチルアンモニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、トリエチルアンモ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。

[0116] 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)ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロー n-ブタンスルホニルオキシ)ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)ビスクロ [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。

[0117] 当該ケイ素含有膜形成用組成物が酸発生剤を含有する場合、この酸発生剤の [A] ポリシロキサン 100 質量部に対する含有量としては、0.01 質量部が好ましく、0.1 質量%がより好ましく、0.5 質量部がさらに好ましく、1 質量部が特に好ましい。上記含有量の上限としては、20 質量部が好ましく、10 質量部がより好ましく、5 質量部がさらに好ましい。

[0118] 当該ケイ素含有膜形成用組成物は、上記塩基性化合物及び酸発生剤以外にも、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、ラジカル発生剤、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。当該ケイ素含有膜形成用組成物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] ポリシロキサン 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。

[0119] <ケイ素含有膜形成用組成物の調製方法>

当該ケイ素含有膜形成用組成物の調製方法は特に限定されず、例えば [A] ポリシロキサン、[B] 溶媒及び必要に応じて任意成分を所定の割合で混

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。

[0120] 当該ケイ素含有膜形成用組成物の固形分濃度の下限としては、0.01 質量%が好ましく、0.05 質量%がより好ましく、0.1 質量%がさらに好ましく、0.2 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。当該ケイ素含有膜形成用組成物の固形分濃度とは、ケイ素含有膜形成用組成物を 250℃で30分間焼成することで、ケイ素含有膜形成用組成物中の固形分の質量を測定し、この固形分の質量をケイ素含有膜形成用組成物の質量で除することにより算出される値（質量%）である。

[0121] 当該ケイ素含有膜形成用組成物は、多層レジストプロセスにおける中間膜としてのケイ素含有膜などのレジストプロセスにおける膜形成材料として好適に用いることができ、また、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膜形成材料以外の用途にも用いることができる。

[0122] <ケイ素含有膜>

当該ケイ素含有膜形成用組成物から得られるケイ素含有膜は、フッ素系ガスによるエッチング除去性を維持しつつ、レジストパターンの倒壊抑制性に優れており、また、レジストパターン形成工程におけるアルカリ現像液に対する耐性に優れ、かつ、アルカリ性過酸化水素水による剥離性に優れている。従って、当該ケイ素含有膜形成用組成物は、レジストプロセス、特に多層レジストプロセスにおける中間膜としてのケイ素含有膜を形成するための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、90nm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。

[0123] 上記ケイ素含有膜は、上述の当該ケイ素含有膜形成用組成物を、基板、有

機下層膜等の他の下層膜などの表面に塗工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。

[0124] 当該ケイ素含有膜形成用組成物を塗工する方法としては、例えば回転塗工法、ロールコート法、ディップ法等が挙げられる。加熱処理の温度の下限としては、50℃が好ましく、70℃がより好ましい。上記温度の上限としては、450℃が好ましく、300℃がより好ましい。形成されるケイ素含有膜の平均厚みの下限としては、10nmが好ましく、20nmがより好ましい。上記平均厚みの上限としては、200nmが好ましく、150nmがより好ましい。

[0125] <パターン形成方法>

当該パターン形成方法は、当該ケイ素含有膜形成用組成物の塗工により基板の上側にケイ素含有膜を形成する工程（以下、「ケイ素含有膜形成工程」ともいう）と、上記ケイ素含有膜をパターン化する工程（以下、「ケイ素含有膜パターン化工程」ともいう）とを備える。

[0126] 当該パターン形成方法によれば、上述の当該ケイ素含有膜形成用組成物を用いるので、フッ素系ガスによるエッチング除去性を維持しつつ、レジストパターンの倒壊抑制性に優れるケイ素含有膜を形成することができ、また、レジストパターン形成工程におけるアルカリ現像液に対する耐性に優れ、かつ、アルカリ性過酸化水素水による剥離性に優れるケイ素含有膜を形成することができる。

[0127] 上記ケイ素含有膜パターン化工程は、上記ケイ素含有膜の上側にレジストパターンを形成する工程（以下、「レジストパターン形成工程」ともいう）と、上記レジストパターンをマスクとして上記ケイ素含有膜をエッチングする工程（以下、「ケイ素含有膜エッチング工程」ともいう）とを備えていてもよい。

[0128] 当該パターン形成方法は、必要に応じて、上記ケイ素含有膜形成工程前に、基板の上側に有機下層膜を形成する工程（以下、「有機下層膜形成工程」ともいう）をさらに備えていてもよい。また、当該パターン形成方法は、上

記ケイ素含有膜形成工程後に、上記ケイ素含有膜を除去する工程（以下、「ケイ素含有膜除去工程」ともいう）をさらに備えていてもよい。当該パターン形成方法は、通常、上記ケイ素含有膜パターン化工程後に、パターン化されたケイ素含有膜をマスクとして、基板をエッチングする工程（以下、「基板エッチング工程」ともいう）を備える。以下、各工程について説明する。

[0129] <有機下層膜形成工程>

本工程では、基板の上側に有機下層膜を形成する。当該パターン形成方法では、必要に応じて、有機下層膜形成工程を行うことができる。

[0130] 当該パターン形成方法において、有機下層膜形成工程を行う場合、有機下層膜形成工程後に、ケイ素含有膜形成工程を行い、ケイ素含有膜形成工程において、有機下層膜上に当該ケイ素含有膜形成用組成物を用いてケイ素含有膜を形成する。

[0131] 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、樹脂基板等が挙げられる。例えば、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」等により形成される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。

[0132] 上記有機下層膜は、当該ケイ素含有膜形成用組成物から形成されるケイ素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、ケイ素含有膜及び／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、反射防止性、塗布膜平坦性、フッ素系ガスに対する高エッチング耐性）を付与したりする膜のことである。

[0133] 有機下層膜としては、例えば反射防止膜等が挙げられる。反射防止膜形成用組成物としては、例えばJSR社の「NFC HM8006」等が挙げられる。

[0134] 有機下層膜は、有機下層膜形成用組成物を回転塗工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。

[0135] <ケイ素含有膜形成工程>

本工程では、当該ケイ素含有膜形成用組成物の塗工により、基板の上側にケイ素含有膜を形成する。本工程により、基板上に直接又は有機下層膜等の他の層を介してケイ素含有膜が形成される。

[0136] ケイ素含有膜の形成方法は特に限定されないが、例えば回転塗工法等の公知の方法により当該ケイ素含有膜形成用組成物を基板上等に塗工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させて形成する方法等が挙げられる。

[0137] この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、 γ 線等の電磁波、電子線、分子線、イオンビーム等の粒子線などが挙げられる。

[0138] 塗膜を加熱する際の温度の下限としては、90℃が好ましく、150℃がより好ましく、200℃がさらに好ましい。上記温度の上限としては、550℃が好ましく、450℃がより好ましく、300℃がさらに好ましい。形成されるケイ素含有膜の平均厚みの下限としては、1nmが好ましく、10nmがより好ましく、20nmがさらに好ましい。上記平均厚みの上限としては、20,000nmが好ましく、1,000nmがより好ましく、100nmがさらに好ましい。

[0139] <ケイ素含有膜パターン化工程>

本工程では、上記ケイ素含有膜をパターン化する。本工程により、ケイ素含有膜形成工程で形成されたケイ素含有膜がパターンニングされる。ケイ素含有膜をパターン化する方法としては、例えばレジストパターン形成工程及びケイ素含有膜エッチング工程を備える方法等が挙げられる。

[0140] [レジストパターン形成工程]

本工程では、上記ケイ素含有膜の上側にレジストパターンを形成する。本工程により、ケイ素含有膜形成工程で形成されたケイ素含有膜の上側にレジストパターンが形成される。レジストパターンを形成する方法としては、例

えばレジスト組成物を用いる方法、ナノインプリントリソグラフィ法を用いる方法等の従来公知の方法などが挙げられる。このレジストパターンは、通常、有機材料から形成される。

[0141] レジスト組成物を用いる方法としては、例えばレジスト組成物により上記ケイ素含有膜の上側にレジスト膜を形成する工程（以下、「レジスト膜形成工程」ともいう）と、上記レジスト膜を露光する工程（以下、「露光工程」ともいう）と、上記露光されたレジスト膜を現像する工程（以下、「現像工程」ともいう）とを備える方法等が挙げられる。

[0142] （レジスト膜形成工程）

本工程では、レジスト組成物により上記ケイ素含有膜の上側にレジスト膜を形成する。本工程により、ケイ素含有膜の上側にレジスト膜が形成される。

[0143] レジスト組成物としては、例えば酸解離性基を有する重合体及び感放射線性酸発生剤を含有する感放射線性樹脂組成物（化学増幅型レジスト組成物）、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド系感光剤とからなるポジ型レジスト組成物、アルカリ可溶性樹脂と架橋剤を含有するネガ型レジスト組成物等が挙げられる。これらの中で、感放射線性樹脂組成物が好ましい。感放射線性樹脂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、有機溶媒現像液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ンニング法、ダブルエクスポージャー法等を適宜用いてもよい。

[0144] 感放射線性樹脂組成物に含有される重合体は、酸解離性基を含む構造単位以外にも、例えばラクトン構造、環状カーボネート構造及び／又はスルトン構造を含む構造単位、アルコール性水酸基を含む構造単位、フェノール性水酸基を含む構造単位、フッ素原子を含む構造単位等を有していてもよい。上記重合体が、フェノール性水酸基を含む構造単位及び／又はフッ素原子を含む構造単位を有すると、露光における放射線として極端紫外線（EUV）、

電子線等を用いる場合の感度を向上させることができる。

[0145] レジスト組成物の固形分濃度の下限としては、0.1質量%が好ましく、1質量%が好ましい。上記固形分濃度の上限としては、50質量%が好ましく、30質量%がより好ましい。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。当該パターン形成方法においては、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。

[0146] レジスト膜の形成方法としては、例えばレジスト組成物をケイ素含有膜上に塗工する方法等が挙げられる。レジスト組成物の塗工方法としては、例えば回転塗工法等の従来の方法などが挙げられる。レジスト組成物を塗工する際には、得られるレジスト膜が所定の膜厚となるように、塗工するレジスト組成物の量を調整する。

[0147] レジスト膜は、レジスト組成物の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。

[0148] (露光工程)

本工程では、上記レジスト膜を露光する。この露光は、例えば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行う。

[0149] 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酸発生剤の種類等に応じて、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、 γ 線等の電磁波、電子線、分子線、イオンビーム等の粒子線から適切に選択されるが、これらの中で、遠紫外線及び電子線が好ましく、KrFエキシマレーザー光(248nm)、ArFエキシマレーザー光(193nm)、F₂エキシマレーザー光(波長157nm)、Kr₂エキシマレーザー光(波長147nm)、ArKrエキシマレーザー光(波長134nm)、EUV(波長13nm等)及び電子線がより好ましく、ArFエキシマレーザー光、EUV及び電子

線がさらに好ましい。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。

[0150] (現像工程)

本工程では、上記露光されたレジスト膜を現像する。これにより、レジストパターンが形成される。

[0151] 上記現像は、アルカリ現像でも有機溶媒現像でもよい。

[0152] アルカリ現像液としては、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化合物のうち少なくとも1種を溶解させた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、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類などの水溶性有機溶媒、界面活性剤等を適量添加したものであってもよい。

[0153] 有機溶媒現像液としては、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、エステル系溶媒等の有機溶媒を主成分とする液などが挙げられる。これらの溶媒としては、例えば上記[B]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い。

[0154] 現像液で現像を行った後、好ましくは、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。

[0155] [ケイ素含有膜エッチング工程]

本工程では、上記レジストパターンをマスクとして、上記ケイ素含有膜をエッチングする。より具体的には、上記レジストパターン形成工程で形成されたレジストパターンをマスクとした1又は複数回のエッチングによって、

パターンが形成されたケイ素含有膜を得る。

[0156] 上記エッチングは、ドライエッチングでもウェットエッチングでもよいが、ドライエッチングが好ましい。

[0157] ドライエッチングは、例えば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。ドライエッチングに使用するエッチングガスとしては、エッチングされるケイ素含有膜の元素組成等により、適宜選択することができ、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 、 H_2O 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 等の不活性ガスなどが用いられる。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。

[0158] <基板エッチング工程>

本工程では、上記パターン化されたケイ素含有膜をマスクとして、基板をエッチングする。より具体的には、上記ケイ素含有膜エッチング工程で得られたケイ素含有膜に形成されたパターンをマスクとした1又は複数回のエッチングを行って、パターンニングされた基板を得る。

[0159] 基板上に有機下層膜を形成した場合には、ケイ素含有膜パターンをマスクとして有機下層膜をエッチングすることにより有機下層膜のパターンを形成した後に、この有機下層膜パターンをマスクとして基板をエッチングすることにより、基板にパターンを形成する。

[0160] 上記エッチングは、ドライエッチングでもウェットエッチングでもよいが、ドライエッチングが好ましい。

[0161] 有機下層膜にパターンを形成する際の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。ドライエッチングに使用するエッチングガスとしては、ガスケイ素含有膜及びエッチングされる有機下層膜

の元素組成等により、適宜選択することができ、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 、 H_2O 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。ケイ素含有膜パターンをマスクとした有機下層膜のドライエッチングには、通常、酸素系ガスが用いられる。

[0162] 有機下層膜パターンをマスクとして基板にパターンを形成する際の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。ドライエッチングに使用するエッチングガスとしては、有機下層膜及びエッチングされる基板の元素組成等により、適宜選択することができ、例えば上記有機下層膜のドライエッチングに用いられるエッチングガスとして例示したものと同様のエッチングガス等が挙げられる。複数回の異なるエッチングガスにより、エッチングを行ってもよい。なお、基板パターン形成工程後、基板上、レジスト下層パターン上等にケイ素含有膜が残留している場合には、後述のケイ素含有膜除去工程を行うことにより、ケイ素含有膜を除去することができる。

[0163] <ケイ素含有膜除去工程>

本工程では、上記ケイ素含有膜形成工程後に上記ケイ素含有膜を除去する。本工程が上記基板エッチング工程後に行われる場合、基板の上側に残存するケイ素含有膜が除去される。また、本工程は、上記基板エッチング工程前のパターン化された又はパターン化されていないケイ素含有膜に対して行うこともできる。すなわち、例えばケイ素含有膜の形成において不具合が生じた場合や、上記基板エッチング工程前のパターン化されたケイ素含有膜に不具合が生じた場合に、本工程を行うことにより、基板を廃棄することなく、ケイ素含有膜形成工程から再度やり直すことができる。

[0164] 上記ケイ素含有膜を除去する方法としては、例えば上記ケイ素含有膜をド

ライエッチングする方法、上記ケイ素含有膜に塩基性液や酸性液等の液体を接触させる方法等が挙げられる。上記液体としては、塩基性液が好ましい。

[0165] 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、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 等の塩素系ガス等が用いられ、これらのガスは混合して用いることができる。

[0166] 上記塩基性液としては、アルカリ性過酸化水素水等が挙げられる。より具体的には、アンモニア及び過酸化水素の混合水溶液（25質量%アンモニア水溶液／30質量%過酸化水素水溶液／水＝1／2／40（質量比）混合水溶液（SC1））が特に好ましい。アルカリ性過酸化水素水を用いる場合、ウェット剥離の方法としては、ケイ素含有膜とアルカリ性過酸化水素水等とが、加熱条件下で一定時間接触できる方法であれば特に限定されず、例えばケイ素含有膜を有する基板を加熱したアルカリ性過酸化水素水に浸漬する方法、加熱環境下でアルカリ性過酸化水素水を吹き付ける方法、加熱したアルカリ性過酸化水素水を塗工する方法等が挙げられる。これらの各方法の後、基板を水洗し、乾燥させるとよい。

[0167] ケイ素含有膜除去工程を、アルカリ性過酸化水素水を用いて行う場合の温度の下限としては、40℃が好ましく、50℃がより好ましい。上記温度の上限としては、90℃が好ましく、80℃がより好ましい。

[0168] 浸漬する方法における浸漬時間の下限としては、0.2分が好ましく、0.5分がより好ましい。上記浸漬時間の上限としては、基板への影響を抑制する観点から、30分が好ましく、20分がより好ましく、10分がさらに好ましく、5分が特に好ましい。

実施例

[0169] 以下、実施例を説明する。なお、以下に示す実施例は、本発明の代表的な実施例の一例を示したものであり、これにより本発明の範囲が狭く解釈されることはない。

[0170] 本実施例における〔A〕ポリシロキサン溶液における固形分濃度の測定

、及び〔A〕ポリシロキサンの重量平均分子量（ M_w ）の測定は下記の方法により行った。

[0171] 〔〔A〕ポリシロキサンの溶液の固形分濃度〕

〔A〕ポリシロキサンの溶液0.5 gを250℃で30分間焼成することで、この溶液0.5 g中の固形分の質量を測定し、〔A〕ポリシロキサンの溶液の固形分濃度（質量％）を算出した。

[0172] 〔重量平均分子量（ M_w ）〕

GPCカラム（東ソー社の「G2000HXL」2本、「G3000HXL」1本、「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ー（検出器：示差屈折計）により測定した。

[0173] 〔膜の平均厚み〕

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

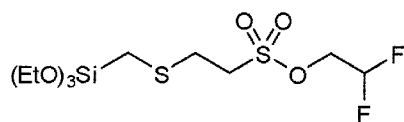
[0174] <〔A〕ポリシロキサンの合成>

〔A〕ポリシロキサンの合成に用いた単量体を以下に示す。

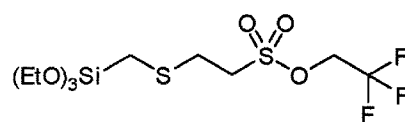
なお、以下の合成例においては特に断りのない限り、質量部は使用した単量体の合計質量を100質量部とした場合の値を意味する。

[0175]

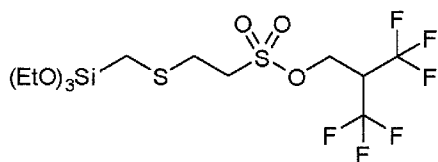
[化13]



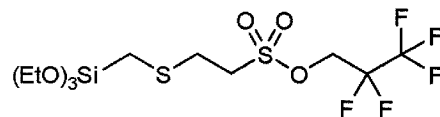
(M-1)



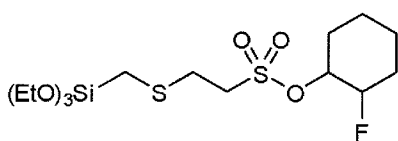
(M-2)



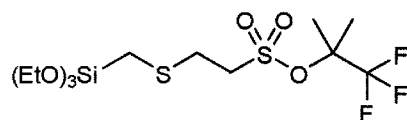
(M-3)



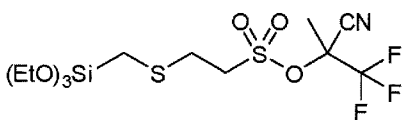
(M-4)



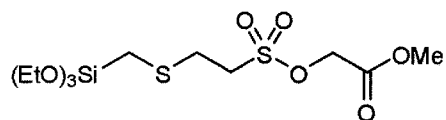
(M-5)



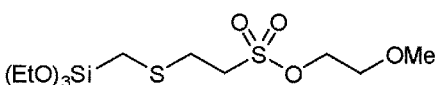
(M-6)



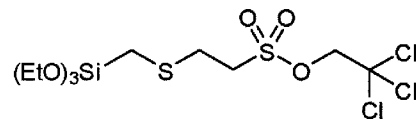
(M-7)



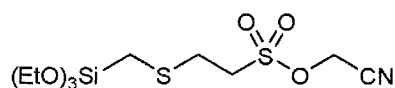
(M-8)



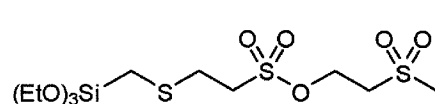
(M-9)



(M-10)



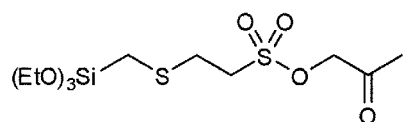
(M-11)



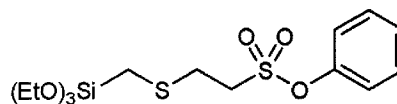
(M-12)

[0176]

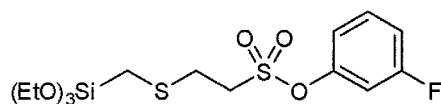
[化14]



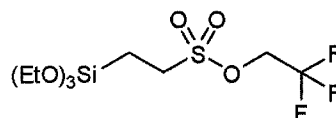
(M - 13)



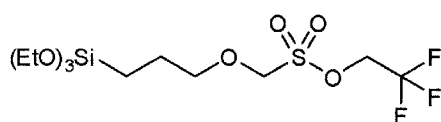
(M - 14)



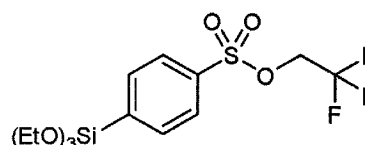
(M - 15)



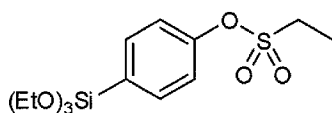
(M - 16)



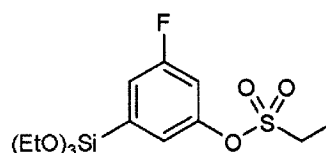
(M - 17)



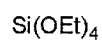
(M - 18)



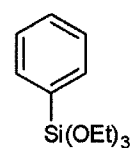
(M - 19)



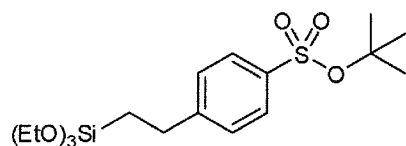
(M - 20)



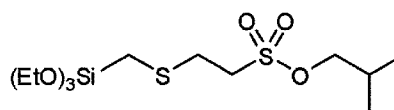
(M - A1)



(M - A2)



(M - B1)



(M - B2)

[0177] [合成例1] (ポリシロキサン (A-1) の合成)

反応容器において、上記式 (M-1) で表される化合物、上記式 (M-A 1) で表される化合物及び上記式 (M-A 2) で表される化合物をモル比率

が 10 / 75 / 15 (モル%) となるようプロピレングリコールモノエチルエーテル 62 質量部に溶解し、単量体溶液を調製した。上記反応容器内を 60℃ とし、攪拌しながら、9.1 質量% シュウ酸水溶液 40 質量部を 20 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 4 時間実施した。反応終了後、反応容器内を 30℃ 以下に冷却した。冷却した反応溶液にプロピレングリコールモノエチルエーテルを 52 質量部加えた後、エバポレーターを用いて、反応により生成したアルコール及び余剰のプロピレングリコールモノエチルエーテルを除去して、ポリシロキサン (A-1) のプロピレングリコールモノエチルエーテル溶液を得た。ポリシロキサン (A-1) の Mw は 1,800 であった。このポリシロキサン (A-1) の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、10.7 質量% であった。

[0178] [合成例 2 ~ 22] (ポリシロキサン (A-2) ~ (A-20) 並びに (a-1) 及び (a-2) の合成)

下記表 1 に示す種類及び使用量の各単量体を使用した以外は、合成例 1 と同様にして、ポリシロキサン (A-2) ~ (A-20) 並びに (a-1) 及び (a-2) のプロピレングリコールモノエチルエーテル溶液を得た。得られた [A] ポリシロキサンの溶液における [A] ポリシロキサンの Mw 及び固形分濃度 (質量%) を表 1 に合わせて示す。

[0179]

[表1]

	[A]ポリシロキサン	構造単位(I)を与える単量体		構造単位(II)を与える単量体		構造単位(III)を与える単量体		Mw	固形分濃度 (質量%)
		種類	使用量 (モル%)	種類	使用量 (モル%)	種類	使用量 (モル%)		
合成例1	A-1	M-1	10	M-A1	75	M-A2	15	1,800	10.7
合成例2	A-2	M-2	10	M-A1	75	M-A2	15	1,780	11.0
合成例3	A-3	M-3	10	M-A1	75	M-A2	15	1,820	11.1
合成例4	A-4	M-4	10	M-A1	75	M-A2	15	1,800	10.8
合成例5	A-5	M-5	10	M-A1	75	M-A2	15	1,840	10.9
合成例6	A-6	M-6	10	M-A1	75	M-A2	15	1,880	11.2
合成例7	A-7	M-7	10	M-A1	75	M-A2	15	1,840	11.1
合成例8	A-8	M-8	10	M-A1	75	M-A2	15	1,790	11.3
合成例9	A-9	M-9	10	M-A1	75	M-A2	15	1,820	11.7
合成例10	A-10	M-10	10	M-A1	75	M-A2	15	1,840	11.3
合成例11	A-11	M-11	10	M-A1	75	M-A2	15	1,820	11.4
合成例12	A-12	M-12	10	M-A1	75	M-A2	15	1,810	10.8
合成例13	A-13	M-13	10	M-A1	75	M-A2	15	1,790	11.2
合成例14	A-14	M-14	10	M-A1	75	M-A2	15	1,840	11.1
合成例15	A-15	M-15	10	M-A1	75	M-A2	15	1,830	10.8
合成例16	A-16	M-16	10	M-A1	75	M-A2	15	1,810	11.0
合成例17	A-17	M-17	10	M-A1	75	M-A2	15	1,800	10.9
合成例18	A-18	M-18	10	M-A1	75	M-A2	15	1,810	11.3
合成例19	A-19	M-19	10	M-A1	75	M-A2	15	1,820	11.4
合成例20	A-20	M-20	10	M-A1	75	M-A2	15	1,840	11.2
合成例21	a-1	M-B1	10	M-A1	75	M-A2	15	1,770	11.2
合成例22	a-2	M-B2	10	M-A1	75	M-A2	15	1,770	11.2

[0180] <ケイ素含有膜形成用組成物の調製>

ケイ素含有膜形成用組成物の調製に用いた [A] ポリシロキサン以外の成分を以下に示す。

[0181] [[B] 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

B-2 : プロピレングリコールモノエチルエーテル

[0182] [実施例1]

[A] ポリシロキサン (固形分) としての (A-1) 2.2 質量部と、[B] 溶媒としての (B-1) 10 質量部及び (B-2) 90 質量部 ([A] ポリシロキサンの溶液に含まれる溶媒 (B-2) も含む) とを混合し、得ら

れた溶液を孔径0.2 μm のフィルターでろ過して、ケイ素含有膜形成用組成物（J-1）を調製した。

[0183] [実施例2～20並びに比較例1及び2]

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1と同様にして、ケイ素含有膜形成用組成物（J-2）～（J-20）並びに（j-1）及び（j-2）を調製した。

[0184] <ケイ素含有膜の形成>

上記調製した各ケイ素含有膜形成用組成物をシリコンウェハ（基板）上に、スピncer（東京エレクトロン社の「CLEAN TRACK ACT 12」）を用い、回転塗工法により塗工した。得られた塗膜に対し、220℃のホットプレートで60秒間加熱した後、23℃で60秒間冷却することにより、表2の実施例1～20並びに比較例1及び2に示す平均厚み35nmのケイ素含有膜が形成された基板を得た。

[0185] <評価>

上記調製したケイ素含有膜形成用組成物及び上記形成したケイ素含有膜の下記項目について下記方法により評価した。評価結果を下記表2に合わせて示す。表2中の「-」は、該当する評価を行わなかったことを示す。

[0186] [アルカリ現像液に対する耐性]

上記ケイ素含有膜が形成された基板を、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（20～25℃）に60秒間浸漬し、水で洗浄した。浸漬前後の膜の平均厚みを測定した。

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、TMAH水溶液浸漬による膜厚変化率（%）を下記式により求めた。

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

アルカリ現像液に対する耐性は、膜厚変化率が1%未満の場合は「A」（良好）と、1%以上の場合は「B」（不良）と評価した。

[0187] [アルカリ性過酸化水素水による剥離性]

上記ケイ素含有膜が形成された基板を、アルカリ性過酸化水素水（25質

量%アンモニア水溶液／30質量%過酸化水素水溶液／水＝1／2／40（質量比）の混合液（SC1）、60～65℃）に5分間浸漬し、水で洗浄した。浸漬前後の膜の平均厚みを測定した。

浸漬前の平均厚みを S_0 と、浸漬後の平均厚みを S_1 とした場合、SC1浸漬による膜厚変化率（%）を下記式により求めた。

$$\text{膜厚変化率（\%）} = (S_0 - S_1) \times 100 / S_0$$

アルカリ性過酸化水素水による剥離性は、膜厚変化率が99%以上の場合には「A」（良好）と、99%未満の場合は「B」（不良）と評価した。

[0188] [倒壊抑制性（1）]（ArF露光におけるレジストパターンの倒壊抑制性）

12インチシリコンウェハ上に、有機下層膜形成用組成物（JSR社の「NFC HM8006」）を上記スピンコーターを用いた回転塗工法により塗工した後、250℃で60秒間加熱処理を行い、平均厚み100nmの有機下層膜を形成した。この有機下層膜上に、上記得られたケイ素含有膜形成用組成物を、上記スピンコーターを用いた回転塗工法により塗工し、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35nmのケイ素含有膜を形成した。次いで、感放射線性樹脂組成物（JSR社の「ARF AR2772JN」）をこのケイ素含有膜上に上記スピンコーターにより塗工し、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。

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秒間加熱処理を行い、23℃で30秒間冷却した後、2.38質量%TMAH水溶液を現像液として30秒間パドル現像し、水で洗浄した。2,000rpm、15秒間回転乾燥することにより、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。

上記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。

上記レジストパターンの形成において、段階的に露光量を増加させて順次露光を行い、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）と定義してレジストパターンの倒壊抑制性の指標とした。倒壊抑制性（1）は、最小倒壊前寸法が32 nm以下の場合には「A」（良好）と、32 nmを超え38 nm以下の場合には「B」（やや良好）と、38 nmを超える場合は「C」（不良）と評価した。

[0189] [倒壊抑制性（2）]（電子線露光におけるレジストパターンの倒壊抑制性）

8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」）を上記スピンコーターによる回転塗工法により塗工した後、250℃で60秒間加熱を行うことにより平均厚み100 nmの反射防止膜を形成した。この反射防止膜上に、ケイ素含有膜形成組成物を塗工し、220℃で60秒間加熱した後、23℃で30秒間冷却することにより平均厚み35 nmのケイ素含有膜を形成した。

次いで、ケイ素含有膜上に、後述する感放射線性樹脂組成物を塗工し、130℃で60秒間加熱処理をした後、23℃で30秒間冷却することにより平均厚み50 nmのレジスト膜を形成した。

上記感放射線性樹脂組成物は、4-ヒドロキシスチレンに由来する構造単位（1）、スチレンに由来する構造単位（2）及び4-tert-ブトキシスチレンに由来する構造単位（3）（各構造単位の含有割合は、（1）／（2）／（3）＝65／5／30（モル％））を有する重合体100質量部と、感放射線性酸発生剤としてのトリフェニルスルホニウムサリチレート2.5質量部と、溶媒としての乳酸エチル1,500質量部及び酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル700質量部とを混合し、得られた溶液を孔径0.2 μmのフィルターでろ過することで得た。

次いで、電子線描画装置（日立製作所社の「HL800D」、出力：50

K e V、電流密度：5.0アンペア／ cm^2)を用いてレジスト膜に電子線を照射した。電子線の照射後、基板を110℃で60秒間加熱を行い、次いで23℃で60秒間冷却した後、2.38質量%のTMAH水溶液(20～25℃)を用い、パドル法により現像した後、水で洗浄し、乾燥することにより、レジストパターンが形成された評価用基板を得た。

上記レジストパターン形成の際、線幅150nmの1対1ラインアンドスペースに形成される露光量を最適露光量とした。

上記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。

倒壊抑制性(2)は、上記最適露光量において、パターン倒壊が確認されなかった場合は「A」(良好)と、パターン倒壊が確認された場合は「B」(不良)と評価した。

[0190] [フッ素系ガスによるエッチング除去性]

上記得られたケイ素含有膜が形成された基板を、エッチング装置(東京エレクトロン社の「TACTRAS」)を用いて、 $\text{CF}_4=200\text{ sccm}$ 、PRESS. = 75 mT、HF RF = 250W、LF RF = 0W、DCS = -150V、RDC = 50%、5 secの条件にてエッチング処理し、処理前後の平均膜厚からエッチング速度(nm/分)を算出し、フッ素系ガスによるエッチング除去性を評価した。フッ素系ガスによるエッチング除去性は、エッチング速度が60(nm/分)以上の場合は「A」(良好)と、55(nm/分)以上60(nm/分)未満の場合は「B」(やや良好)と、55(nm/分)未満の場合は「C」(不良)と評価した。

[0191] [保存安定性]

上記調製した各ケイ素含有膜形成用組成物を-15℃及び40℃で7日間保管した後、それぞれ組成物中の[A]ポリシロキサン(重量平均分子量(Mw))を測定した。保存安定性は、-15℃で保管後のMwと40℃で保管後のMwとの差が100未満の場合は「A」(良好)と、100以上1,000未満の場合は「B」(やや良好)と、1,000以上の場合は「C」(

不良)と評価した。

[0192] [表2]

	ケイ素含有膜 形成用組成物	[A]ポリシロキサン		[B]溶媒		評価結果					
		種類	質量部 (固形分)	種類	質量部	アルカリ現像液 に対する耐性	アルカリ性 過酸化水素水 による剥離性	倒壊抑制性 (1)	倒壊抑制性 (2)	フッ素系ガス による エッチング 除去性	保存 安定性
実施例1	J-1	A-1	2.2	B-1/B-2	10/90	A	A	A	A	A	A
実施例2	J-2	A-2	2.2	B-1/B-2	10/90	A	A	A	—	A	A
実施例3	J-3	A-3	2.2	B-1/B-2	10/90	A	A	A	—	A	A
実施例4	J-4	A-4	2.2	B-1/B-2	10/90	A	A	A	—	A	A
実施例5	J-5	A-5	2.2	B-1/B-2	10/90	A	A	A	—	B	A
実施例6	J-6	A-6	2.2	B-1/B-2	10/90	A	A	A	—	B	A
実施例7	J-7	A-7	2.2	B-1/B-2	10/90	A	A	A	—	A	A
実施例8	J-8	A-8	2.2	B-1/B-2	10/90	A	A	A	—	A	A
実施例9	J-9	A-9	2.2	B-1/B-2	10/90	A	A	A	—	A	B
実施例10	J-10	A-10	2.2	B-1/B-2	10/90	A	A	A	—	A	A
実施例11	J-11	A-11	2.2	B-1/B-2	10/90	A	A	A	—	A	A
実施例12	J-12	A-12	2.2	B-1/B-2	10/90	A	A	A	—	A	B
実施例13	J-13	A-13	2.2	B-1/B-2	10/90	A	A	A	—	A	B
実施例14	J-14	A-14	2.2	B-1/B-2	10/90	A	A	A	—	B	A
実施例15	J-15	A-15	2.2	B-1/B-2	10/90	A	A	A	A	B	A
実施例16	J-16	A-16	2.2	B-1/B-2	10/90	A	A	A	—	A	A
実施例17	J-17	A-17	2.2	B-1/B-2	10/90	A	A	A	—	A	A
実施例18	J-18	A-18	2.2	B-1/B-2	10/90	A	A	A	—	B	A
実施例19	J-19	A-19	2.2	B-1/B-2	10/90	A	—	A	—	B	A
実施例20	J-20	A-20	2.2	B-1/B-2	10/90	A	—	A	—	B	A
比較例1	j-1	a-1	2.2	B-1/B-2	10/90	B	—	B	—	B	C
比較例2	j-2	a-2	2.2	B-1/B-2	10/90	B	—	B	—	B	C

[0193] 表2の結果から分かるように、実施例のケイ素含有膜形成用組成物は、保

存安定性に優れると共に、アルカリ現像液に対する耐性及びアルカリ性過酸化水素水による剥離性に優れ、フッ素系ガスによるエッチング除去性に優れ、レジストパターンの倒壊抑制性に優れるケイ素含有膜を形成することができる。

一般的に、電子線露光によれば、EUV露光の場合と同様の傾向を示すことが知られており、従って、実施例のケイ素含有膜形成用組成物によれば、EUV露光の場合においても、レジストパターンの倒壊抑制性に優れると推測される。

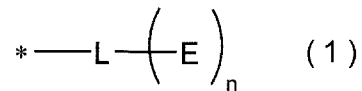
産業上の利用可能性

[0194] 本発明のケイ素含有膜形成用組成物及びパターン形成方法によれば、フッ素系ガスによるエッチング除去性を維持しつつ、レジストパターンの倒壊抑制性に優れるケイ素含有膜を形成することができ、また、レジストパターン形成工程におけるアルカリ現像液に対する耐性に優れ、かつ、アルカリ性過酸化水素水による剥離性に優れるケイ素含有膜を形成することができる。さらに、本発明のケイ素含有膜形成用組成物は、保存安定性にも優れている。本発明のケイ素含有膜は、フッ素系ガスによるエッチング除去性を維持しつつ、アルカリ現像液に対する耐性に優れ、かつ、アルカリ性過酸化水素水による剥離性に優れている。本発明のポリシロキサンは、当該ケイ素含有膜形成用組成物のポリシロキサン成分として好適に用いることができる。従って、これらは、多層レジストプロセスに好適に使用することができ、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。

請求の範囲

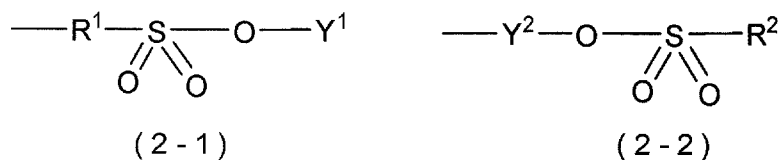
[請求項1] 下記式（１）で表される基を有するポリシロキサンと、
 溶媒と
 を含有するケイ素含有膜形成用組成物。

[化1]



（式（１）中、Lは、単結合又は炭素数１～２０の（n＋１）価の有機基である。Eは、下記式（２－１）又は（２－２）で表される基である。nは、１～３の整数である。nが２以上の場合、Lは有機基であり、複数のEは同一又は異なる。＊は、上記ポリシロキサン中のケイ素原子に結合する部位を示す。）

[化2]

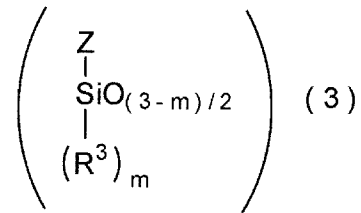


（式（２－１）中、R¹は、単結合又は炭素数１～２０の２価の有機基である。Y¹は、置換若しくは非置換の炭素数６～２０のアリール基又は少なくとも１つの水素原子が電子求引性基で置換された炭素数１～２０の１価の脂肪族炭化水素基である。

式（２－２）中、R²は、炭素数１～２０の１価の有機基である。Y²は、置換若しくは非置換の炭素数６～２０のアレーンジイル基又は少なくとも１つの水素原子が電子求引性基で置換された炭素数１～２０の２価の脂肪族炭化水素基である。）

[請求項2] 上記ポリシロキサンが、下記式（３）で表される第１構造単位を有する請求項１に記載のケイ素含有膜形成用組成物。

[化3]



(式(3)中、Zは、上記式(1)で表される基である。R³は、—SO₂O—を含まない炭素数1～20の1価の有機基、水素原子又はヒドロキシ基である。mは、0～2の整数である。mが2の場合、2つのR³は同一又は異なる。)

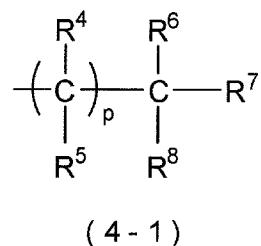
[請求項3]

上記電子求引性基が、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～10のハロゲン化炭化水素基、炭素数1～10の—O—を有する基、炭素数1～10の—S—を有する基、炭素数1～10の—SO₂—を有する基、炭素数1～10の—CO—を有する基又は炭素数1～10の—COO—を有する基である請求項1又は請求項2に記載のケイ素含有膜形成用組成物。

[請求項4]

上記式(2-1)におけるY¹が置換若しくは非置換のアリール基又は下記式(4-1)で表される基であり、上記式(2-2)におけるY²が置換又は非置換のアレーンジイル基である請求項1、請求項2又は請求項3に記載のケイ素含有膜形成用組成物。

[化4]

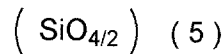


(式(4-1)中、R⁴～R⁸は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～18の1価の炭化水素基又は1価の電子求引性基である。pは、0又は1である。但し、pが0の場合、R⁶～R⁸のうちの少な

くとも1つは電子求引性基である。pが1の場合、 $R^4 \sim R^8$ のうちの少なくとも1つは電子求引性基である。)

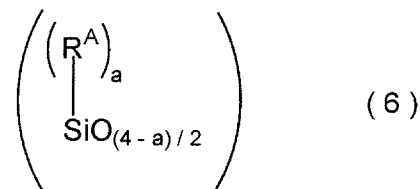
[請求項5] 上記ポリシロキサンが、下記式(5)で表される第2構造単位をさらに有する請求項2、請求項3又は請求項4に記載のケイ素含有膜形成用組成物。

[化5]



[請求項6] 上記ポリシロキサンが、下記式(6)で表される第3構造単位をさらに有する請求項2から請求項5のいずれか1項に記載のケイ素含有膜形成用組成物。

[化6]



(式(6)中、 R^A は、 $-\text{SO}_2\text{O}-$ を含まない炭素数1～20の1価の有機基である。aは、1又は2である。aが2の場合、2つの R^A は同一又は異なる。)

[請求項7] 上記ポリシロキサンを構成する全構造単位に対する上記第1構造単位の含有割合が、0.1モル%以上50モル%以下である請求項2から請求項6のいずれか1項に記載のケイ素含有膜形成用組成物。

[請求項8] レジストプロセスに用いられる請求項1から請求項7のいずれか1項に記載のケイ素含有膜形成用組成物。

[請求項9] 請求項1から請求項8のいずれか1項に記載のケイ素含有膜形成用組成物から形成されるケイ素含有膜。

[請求項10] 請求項1から請求項8のいずれか1項に記載のケイ素含有膜形成用組成物の塗工により基板の上側にケイ素含有膜を形成する工程と、
上記ケイ素含有膜をパターン化する工程と

を備えるパターン形成方法。

[請求項11]

上記ケイ素含有膜形成工程後に、
上記ケイ素含有膜を除去する工程

をさらに備える請求項10に記載のパターン形成方法。

[請求項12]

上記ケイ素含有膜を除去する工程が、上記ケイ素含有膜に塩基性液を接触させて上記ケイ素含有膜を除去することを特徴とする請求項11に記載のパターン形成方法。

[請求項13]

上記ケイ素含有膜パターン化工程が、
上記ケイ素含有膜の上側にレジストパターンを形成する工程と、
上記レジストパターンをマスクとして上記ケイ素含有膜をエッチングする工程と

を備える請求項10、請求項11又は請求項12に記載のパターン形成方法。

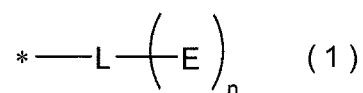
[請求項14]

上記ケイ素含有膜形成工程前に、
基板の上側に有機下層膜を形成する工程
をさらに備える請求項10から請求項13のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

[請求項15]

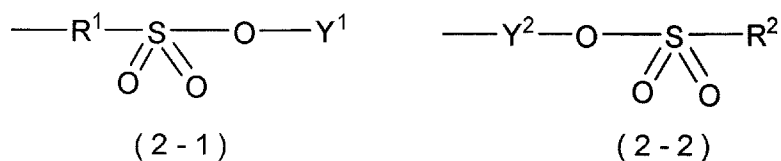
下記式(1)で表される基を有するポリシロキサン。

[化7]



(式(1)中、Lは、単結合又は炭素数1～20の(n+1)価の有機基である。Eは、下記式(2-1)又は(2-2)で表される基である。nは、1～3の整数である。nが2以上の場合、Lは有機基であり、複数のEは同一又は異なる。*は、上記ポリシロキサン中のケイ素原子に結合する部位を示す。)

[化8]



(式(2-1)中、 R^1 は、単結合又は炭素数1～20の2価の有機基である。 Y^1 は、置換若しくは非置換の炭素数6～20のアリール基又は少なくとも1つの水素原子が電子求引性基で置換された炭素数1～20の1価の脂肪族炭化水素基である。

式(2-2)中、 R^2 は、炭素数1～20の1価の有機基である。 Y^2 は、置換若しくは非置換の炭素数6～20のアレーンジイル基又は少なくとも1つの水素原子が電子求引性基で置換された炭素数1～20の2価の脂肪族炭化水素基である。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/005724

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09D183/08 (2006.01) i, C08G77/28 (2006.01) i, C09D7/40 (2018.01) i,
G03F7/11 (2006.01) i, G03F7/26 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C09D183/08, C08G77/28, C09D7/40, G03F7/11, G03F7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 2016-130809 A (JSR CORP.) 21 July 2016, claims, paragraphs [0010], [0055]-[0064], [0081]-[0082], [0099]-[0101], [0107]-[0108], [0162], examples (Family: none)	1-15
X	JP 2000-336093 A (JSR CORP.) 05 December 2000, claims, paragraphs [0005]-[0007], [0028], [0057]-[0060], [0067]-[0069], examples (Family: none)	1-4, 6-15
A	WO 2016/111210 A1 (JSR CORP.) 14 July 2016, entire text & TW 201627771 A	1-15
A	JP 2010-085878 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 15 April 2010, entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2011-515514 A (DOW CORNING CORPORATION) 19 May 2011, entire text & US 2011/0003249 A1, entire text & WO 2009/111122 A2 & EP 2250213 A2 & KR 10-2010-0134578 A & CN 101990551 A & TW 200948900 A	1-15



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

28 March 2018 (28.03.2018)

Date of mailing of the international search report

10 April 2018 (10.04.2018)

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/JP2018/005724

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 2012/114864 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 30 August 2012, entire text & KR 10-2014-0009395 A & TW 201247691 A	1-15
A	WO 2014/098076 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 26 June 2014, entire text & US 2015/0322212 A1, entire text & KR 10-2015-0097550 A & TW 201430500 A	1-15
A	JP 5-262812 A (DOW CORNING LIMITED) 12 October 1993, entire text & EP 542485 A1	1-15
A	JP 3-206461 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 09 September 1991, entire text & US 5338640 A, entire text & EP 410606 A2	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D183/08(2006.01)i, C08G77/28(2006.01)i, C09D7/40(2018.01)i, G03F7/11(2006.01)i, G03F7/26(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09D183/08, C08G77/28, C09D7/40, G03F7/11, G03F7/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 2016-130809 A（J S R株式会社）2016.07.21, 特許請求の範囲, 段落[0010], [0055]-[0064], [0081]-[0082], [0099]-[0101], [0107]-[0108], [0162], 実施例 （ファミリーなし）	1-15
X	JP 2000-336093 A（ジェイエスアール株式会社）2000.12.05, 特許請求の範囲, 段落[0005]-[0007], [0028], [0057]-[0060], [0067]-[0069], 実施例 （ファミリーなし）	1-4, 6-15

☑ 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	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

28.03.2018

国際調査報告の発送日

10.04.2018

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）

仁科 努

4 Z

4079

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2016/111210 A1 (J S R株式会社) 2016. 07. 14, 全文 & TW 201627771 A	1-15
A	JP 2010-085878 A (東京応化工業株式会社) 2010. 04. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2011-515514 A (ダウ・コーニング・コーポレイション) 2011. 05. 19, 全文 & US 2011/0003249 A1, 全文 & WO 2009/111122 A2 & EP 2250213 A2 & KR 10-2010-0134578 A & CN 101990551 A & TW 200948900 A	1-15
A	WO 2012/114864 A1 (日産化学工業株式会社) 2012. 08. 30, 全文 & KR 10-2014-0009395 A & TW 201247691 A	1-15
A	WO 2014/098076 A1 (日産化学工業株式会社) 2014. 06. 26, 全文 & US 2015/0322212 A1, 全文 & KR 10-2015-0097550 A & TW 201430500 A	1-15
A	JP 5-262812 A (ダウ・コーニング・リミテッド) 1993. 10. 12, 全文 & EP 542485 A1	1-15
A	JP 3-206461 A (富士写真フイルム株式会社) 1991. 09. 09, 全文 & US 5338640 A, 全文 & EP 410606 A2	1-15