

(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  
2010年8月5日(05.08.2010)



(10) 国際公開番号  
WO 2010/087233 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/050354
- (22) 国際出願日: 2010年1月14日(14.01.2010)
- (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 2009-016885 2009年1月28日(28.01.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR株式会社(JSR Corporation) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森 隆 (MORI Takashi) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 田中 正人 (TANAKA Masato) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 西村 幸生 (NISHIMURA Yukio) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 山口 佳一 (YAMAGUCHI Yoshikazu) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小島 清路(KOJIMA Seiji); 〒4560031 愛知県名古屋市熱田区神宮三丁目8番20号 神宮東熱田ビル4階 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: シリコン含有膜、樹脂組成物およびパターン形成方法

(57) Abstract: Provided are a silicon-containing film having excellent adhesion to a resist pattern and little seepage of the resist material, a resin composition for forming the silicon-containing film, and a pattern formation method which utilizes the silicon-containing film. The pattern formation method for nanoimprint lithography has 1, a step in which a silicon-containing film, wherein the mass ratio between silicon atoms and carbon atoms in the silicon-containing film is silicon atoms/carbon atoms = 2-12, is formed on a substrate to be processed; 2, a step in which a shapeable transfer layer is formed on the aforementioned silicon-containing film, a fine pattern is transferred onto the shapeable transfer layer using a stamper that has a fine pattern, and a resist pattern is formed; and 3, a step in which the aforementioned silicon-containing film and the aforementioned substrate to be processed are dry etched using the aforementioned resist pattern as a mask to form a pattern on the aforementioned substrate to be processed.

(57) 要約: 本発明の目的は、レジストパターンとの密着性に優れ且つレジスト材料の染み込みが少ないシリコン含有膜、そのシリコン含有膜を形成するための樹脂組成物、及びそのシリコン含有膜を用いたパターン形成方法を提供することである。本発明のナノインプリントリソグラフィーにおけるパターン形成方法は、1. 被加工基板上に、シリコン含有膜中のシリコン原子と炭素原子の質量比が、シリコン原子/炭素原子=2~12であるシリコン含有膜を形成する工程と、2. 前記シリコン含有膜上に、被形状転写層を形成し、微細パターンを有するスタンプで、被形状転写層に微細パターンを転写し、レジストパターンを形成する工程と、3. 前記レジストパターンをマスクとして、前記シリコン含有膜及び前記被加工基板をドライエッチングして前記被加工基板にパターンを形成する工程と、を備える。



WO 2010/087233 A1

## 明 細 書

発明の名称：

シリコン含有膜、樹脂組成物およびパターン形成方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、ナノインプリントリソグラフィーにおいて用いられるシリコン含有膜、該シリコン含有膜を形成するための樹脂組成物及び該シリコン含有膜を用いたパターン形成方法に関する。

### 背景技術

[0002] 半導体素子等の回路の集積度や記録密度を向上させるためには、より微細な加工技術が必要である。微細な加工技術として、露光プロセスを用いたフォトリソグラフィー技術は、一度に大面積の微細加工が可能であるが、光の波長以下の分解能を持たない。従って、フォトリソグラフィー技術では、近年、193nm (ArF)、157nm (F<sub>2</sub>)、13.5nm (EUV)の短波長光を用いたフォトリソグラフィー技術が開発されている。しかしながら、光の波長が短くなると、それに伴い、その波長で透過できる物質が限られるため、微細構造の作成に限界がある。

一方、電子線リソグラフィーや集束イオンビームリソグラフィー等の方法では、分解能が光の波長に依存せず、微細構造の作成が可能であるものの、スループットの悪さが問題となっている。

[0003] これに対して、光の波長以下の微細構造を高スループットで作成する手法としては、あらかじめ電子線リソグラフィー等により所定の微細凹凸パターンを作成したスタンプを、レジストを塗布した基板に押し付け、スタンプの凹凸を基板のレジスト膜に転写するナノインプリント法が知られている（例えば、非特許文献1～3並びに特許文献1及び2参照）。

[0004] また、半導体用素子等を製造する際のパターン形成においては、リソグラフィー技術、レジスト現像プロセス及びエッチング技術を適用するパターン転写法により、有機材料又は無機材料よりなる基板の微細加工が行われてい

る。つまり、加工対象である基板の酸化膜や層間絶縁膜上に加工用下層膜（シリコン含有膜）を形成し、これにレジストパターンを転写し、この加工用下層膜をマスクとして用いて、酸化膜や層間絶縁膜をドライエッチングするプロセス（多層レジストプロセス）が行われている（例えば、特許文献3及び4参照）。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：米国特許第5, 772, 905号公報  
特許文献2：米国特許第5, 956, 216号公報  
特許文献3：特開2000-356854号公報  
特許文献4：特開2002-40668号公報

### 非特許文献

- [0006] 非特許文献1：エス・ワイ・チョウ（S. Y. Chou），「ナノインプリントリソグラフィー技術（Nano Imprint Lithography technology）」  
非特許文献2：アプライド・フィジックス・レターズ（Applied Physics Letters）第76巻，1995年，p. 3114  
非特許文献3：SPIE Microlithography Conference, February 2005)

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] 上述のナノインプリント法においても、多層レジストプロセスが適用することが検討されている。ところで、上述のナノインプリント法で用いられるシリコン含有膜においては、これまで用いられてきたシリコン含有膜よりもレジストとの密着性に優れている必要がある。
- [0008] また、ナノインプリント法においては、スタンプの凸部と基板との間にレジスト層が入り込むため、得られるパターンには、かならず残渣（「Res

idual Layer」ともいう)が形成される。この「Residual Layer」は、半導体基板等の被加工基板を加工する際、ドライエッチング等を用いて取り除かれるが、ドライエッチングの際、レジストがシリコン含有膜層に染み込んでいると、ドライエッチングの条件を強くする必要があるので、レジストパターンへのダメージが大きく被り、被加工基板を良好に加工することができない。このため、これまで以上にレジスト材料(若しくは、「被形状転写層用組成物」ともいう)の染み込みが少ないシリコン含有膜が求められる。

[0009] 本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、レジストパターンとの密着性に優れ且つレジスト材料の染み込みが少ないシリコン含有膜、そのシリコン含有膜を形成するための樹脂組成物、及びそのシリコン含有膜を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明は以下の通りである。

[1] 1. 被加工基板上に、シリコン含有膜中のシリコン原子と炭素原子の質量比が、シリコン原子/炭素原子=2~12であるシリコン含有膜を形成する工程と、

2. 前記シリコン含有膜上に、被形状転写層を形成し、微細パターンを有するスタンプで、前記被形状転写層に微細パターンを転写し、レジストパターンを形成する工程と、

3. 前記レジストパターンをマスクとして、前記シリコン含有膜及び前記被加工基板をドライエッチングして前記被加工基板にパターンを形成する工程と、を備えることを特徴とするナノインプリントリソグラフィーにおけるパターン形成方法。

[2] 前記シリコン含有膜中の全原子の質量を100質量%とするとき、シリコン原子の含有量が36~47質量%である前記[1]に記載のパターン形成方法。

[3] 前記シリコン含有膜が、シリコン原子、炭素原子及び酸素原子を含

有する前記〔1〕又は〔2〕に記載のパターン形成方法。

〔4〕 1. 被加工基板の上にシリコン含有膜を形成する工程と、

2. 前記シリコン含有膜上に、被形状転写層を形成し、微細パターンを有するスタンプで、前記被形状転写層に微細パターンを転写し、レジストパターンを形成する工程と、

3. 前記レジストパターンをマスクとして、前記シリコン含有膜及び前記被加工基板をドライエッチングして前記被加工基板にパターンを形成する工程と、を備えるナノインプリントリソグラフィーにおけるパターン形成方法に用いられるシリコン含有膜であって、

前記シリコン含有膜中のシリコン原子と炭素原子の質量比が、シリコン原子／炭素原子＝2～12であることを特徴とするシリコン含有膜。

〔5〕 前記〔4〕に記載のシリコン含有膜を形成するための樹脂組成物であって、

前記樹脂組成物は、下記式（1）に示す化合物を加水分解して得られる構造単位を有する樹脂を含有することを特徴とする樹脂組成物。

[化1]



（式中、Xはアルコキシ基又はハロゲン原子を示す。但し、4つのアルコキシ基又は4つのハロゲン原子の種類は、同一であってもよいし、異なってもよい。）

## 発明の効果

[0011] 本発明のパターン形成方法によれば、当該パターン形成方法に用いるシリコン含有膜中のシリコン原子と炭素原子の質量比が、シリコン原子／炭素原子＝2～12であるため、レジストとの密着性に優れ且つレジスト材料の染み込みが少なくなり、ナノインプリントリソグラフィーとして好適である。

また、前記シリコン含有膜中の全原子の質量を100質量%とするとき、シリコン原子の含有量が36～47質量%である場合、レジストとの密着性

により優れる。

更に、前記シリコン含有膜が、シリコン原子、炭素原子及び酸素原子からなる場合、レジスト材料の染み込みがより少なくなる。

本発明のシリコン含有膜は、レジストとの密着性に優れ且つレジスト材料の染み込みが少ないため、本願発明のパターン形成方法に用いられるシリコン含有膜として好適に用いることができる。

また、本願発明のシリコン含有膜として、上記式（１）に示す化合物を加水分解して得られる構造単位を有する樹脂を含有する樹脂組成物を用いると、容易に本願発明のシリコン含有膜を形成することができる。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]本願発明のパターン形成方法を示した概略図である。

### 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

#### [1] シリコン含有膜

本発明のシリコン含有膜は、後述のナノインプリントリソグラフィにおけるパターン形成方法に用いられるものであって、シリコン含有膜中のシリコン原子と炭素原子の質量比が、シリコン原子／炭素原子＝ $2 \sim 12$ である。

また、より好ましい形態として、シリコン含有膜中の全原子の質量を $100$ 質量%とすると、シリコン原子の含有量が $34 \sim 47$ 質量%であるものを挙げることができる。更に好ましい形態として、シリコン含有膜が、シリコン原子、炭素原子及び酸素原子を含有するものを挙げることができる。

[0014] シリコン含有膜中のシリコン原子と炭素原子の質量比が、シリコン原子／炭素原子＝ $2 \sim 12$ である場合、シリコン含有膜は、レジストパターンとの密着性に優れ且つレジスト材料の染み込みを抑制することができる。シリコン原子／炭素原子で示される質量比は、 $2 \sim 12$ の範囲内であればよいが、より好ましくは $2 \sim 10$ 、更に好ましくは $2 \sim 6$ である。尚、シリコン原子／炭素原子が $12$ を越える場合、シリコン含有膜上に形成するレジストパタ

ーンと組成が大きく異なってくることから、レジストパターンとの密着性が保てない。

- [0015] また、シリコン含有膜中の全原子の質量を100質量%とするとき、シリコン原子の含有量が36～47質量%である場合、ドライエッチング耐性、特に、酸素を用いたドライエッチングにおけるマスク耐性に優れ且つレジストパターンとの密着性に優れる。シリコン原子の含有量は36～47質量%の範囲内であればよいが、より好ましくは、41～44質量%である。
- [0016] また、シリコン含有膜が、シリコン原子、炭素原子及び酸素原子を含有する場合、レジストパターンとの密着性に優れ、レジスト材料の染み込みを抑制することができ、ドライエッチング耐性に優れる。
- [0017] シリコン含有膜中のシリコン原子と炭素原子の質量比を測定する方法としては、有機元素分析法を挙げることができる。具体的には、シリコン含有膜を燃焼分解により、 $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $N_2$ に変換し、熱伝導度検出器により、これらの各成分における炭素原子、シリコン原子の含有量を決定することにより、算出することができる。有機元素分析法に用いる装置としては、例えば、有機元素分析装置（ジェイ・サイエンス社製、型番「CHNコーダー JM10」）等を用いることができる。
- [0018] 本願のシリコン含有膜を形成する方法は、特に限定されないが、例えば、後述の樹脂組成物を塗布する方法や化学気相成長法、物理蒸着法、分子線エピタキシー法等の蒸着法を用いて形成することができる。これらの中でも、生産性の点から樹脂組成物を塗布する方法を好適に用いることができる。
- [0019] 樹脂組成物を塗布することによりシリコン含有膜を形成する方法としては、被加工基板上に、後述の樹脂組成物を、スピンコート法、ロールコート法又はディップ法等により塗布して、樹脂組成物の塗膜を形成し、この塗膜を加熱処理することにより、或いは、潜在性光酸発生剤を含有する場合には、紫外光の照射及び加熱処理を行うことにより、硬化させ、シリコン含有膜を形成することができる。また、前記加熱処理の温度は、通常50℃～450℃である。

[0020] また、蒸着法によりシリコン含有膜を形成する方法としては、シランガスを用いて蒸着することにより形成できる。このシランガスとしては、例えば、珪酸エチル（TEOS：化学式 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）、トリメチルシラン（TMS： $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ ）、テトラメチルシクロテトラシロキサン（TMCTS）、オクタメチルシクロテトラシロキサン（OMCTS）、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）、トリエトキシシラン（ $\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ）、トリスジメチルアミノシラン（ $\text{SiH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ ）等のシリコン含有化合物を用いることができる。

[0021] 尚、前記シリコン含有膜の膜厚は特に限定されないが、通常、10nm～200nmであることが好ましい。

[0022] [2] 樹脂組成物

本発明の樹脂組成物は、該樹脂組成物から得られるシリコン含有膜中のシリコン原子と酸素原子の質量比が、シリコン原子／炭素原子＝2～12となる膜を形成するものであればよく、通常、（A）ポリシロキサン〔以下、「ポリシロキサン（A）」という。〕と、（B）有機溶剤〔以下、「有機溶剤（B）」という。〕と、を含有する。

[0023] （1）ポリシロキサン（A）

前記ポリシロキサン（A）は、シリコン含有膜が上記条件を満たす必要があるため、下記式（1）に示す化合物を加水分解して得られる構造単位を有するポリシロキサンを含有することが好ましい。

[0024] [化2]



（式中、Xはアルコキシ基又はハロゲン原子を示す。但し、4つのアルコキシ基又は4つのハロゲン原子の種類は、同一であってもよいし、異なってもよい。）

[0025] 前記式（1）において、複数のXは、全て同一であってもよいし、全て又は一部が異なってもよい。即ち、Xがアルコキシ基である場合、4つのXは、同一のアルコキシ基であってもよいし、異なるアルコキシ基であって



もよい。また、Xがハロゲン原子である場合、4つのXは、同一のハロゲン原子であってもよいし、異なるハロゲン原子であってもよい。

このアルコキシ基の炭素数は、1～8であることが好ましい。また、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

具体的な前記式(1)に示す化合物としては、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-n-プロポキシシラン、テトラ-i-so-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラクロロシラン、テトラキス(2-エチルブトキシ)シラン等が挙げられる。

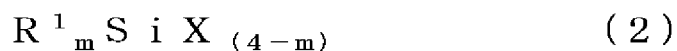
これらのなかでも、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-so-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシランが好ましい。

尚、これらの前記式(1)で表される化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0026] また、前記ポリシロキサン(A)は、前記式(1)に示す化合物由来の構造単位を1種のみ含有していてもよいし、2種以上を含有していてもよい。

[0027] 前記ポリシロキサン(A)は、前記式(1)に示す化合物由来の構造単位以外にも、他の構造単位として、下記一般式(2)に示す化合物由来の構造単位〔以下、「構造単位(2)」という。〕を含有していてもよい。

[0028] [化3]



[式中、R<sup>1</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、又は1価の有機基(但し、アルコキシ基を除く)を示す。Xはそれぞれ独立にアルコキシ基を示す。mは1～3の整数を示す。]

[0029] 前記式(2)に示す化合物としては、例えば、特開2008-170984号公報や特開2008-3624号公報に記載の化合物を用いることができる。

具体的な前記式(2)に示す化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリーn-プロポキシシラン、メチルトリーiso-プロポキシシラン、メチルトリーn-ブトキシシラン、メチルトリーsec-ブトキシシラン、メチルトリーtert-ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリーn-プロポキシシラン、エチルトリーiso-プロポキシシラン、エチルトリーn-ブトキシシラン、エチルトリーsec-ブトキシシラン、エチルトリーtert-ブトキシシラン、

[0030] 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、フェニルトリーn-プロポキシシラン、フェニルトリーiso-プロポキシシラン、フェニルトリーn-ブトキシシラン、フェニルトリーsec-ブトキシシラン、フェニルトリーtert-ブトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、トリルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)トリエトキシシラン、3-エチル-3-(トリメトキシシリルプロポキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(トリエトキシシリルプロポキシメチル)オキセタン、

[0031] 3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート、3-(トリエトキシシリル)プロピルメタクリレート、N-3-(メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-(トリメトキシシリル)エチルメタクリレート、2-(トリエトキシシリル)エチルメタクリレート、トリメトキシシリルメチルメタクリレート、トリエトキシシリルメチルメタクリレート、3-(トリメトキシシリル)プロピルアクリレート、3-(トリエトキシシリル)プロピルアクリレート、

[0032] ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、(3-アクリロキシプロピル)メチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、ジ(3-グリシドキシプロピル)ジメトキシシラン、ジ(3-グリ

シドキシプロピル) ジエトキシシラン、(3-シクロヘキセニル) プロピルジメトキシシラン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル) ベンゼン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン等の単量体に由来する構造単位が挙げられる。

[0033] これらの構造単位(2)のなかでも、下記式(2-1)で表される化合物由来の構造単位が好ましい。

[0034] [化4]



(式中、 $R^2$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基又はハロゲン原子を示す。 $X$ はそれぞれ独立にアルコキシ基を示す。 $m$ は1~3の整数を示す。)

[0035] 具体的な前記式(2-1)で表される化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリー*n*-プロポキシシラン、メチルトリー*iso*-プロポキシシラン、メチルトリー*n*-ブトキシシラン、メチルトリー*sec*-ブトキシシラン、メチルトリー*tert*-ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリー*n*-プロポキシシラン、エチルトリー*iso*-プロポキシシラン、エチルトリー*n*-ブトキシシラン、エチルトリー*sec*-ブトキシシラン、エチルトリー*tert*-ブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、等の単量体に由来する構造単位が挙げられる。

[0036] 尚、前記ポリシロキサン(A)は、これらの構造単位(2)を1種のみ含有していてもよいし、2種以上を含有していてもよい。

[0037] 前記ポリシロキサン(A)において、前記構造単位(1)及び(2)の合計を100モル%とした場合、前記構造単位(2)の含有割合は、通常、10~90モル%であり、好ましくは20~90モル%である。この構造単位(2)が10~90モル%である場合、レジストパターンとの密着性より良好であるため好ましい。

尚、このような各構造単位の含有割合は、例えば、 $^{29}Si$ -NMRスペク

トルの解析結果や、後述の重量平均分子量から推定することができる。

[0038] また、前記ポリシロキサン（A）の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（以下、「Mw」ともいう）は、500～15000であることが好ましく、より好ましくは1000～10000、更に好ましくは1500～6000である。このMwが500～15000である場合には、塗布性良好、且つ保存安定性良好であるため好ましい。

[0039] 本発明における前記ポリシロキサン（A）の製造方法は特に限定されないが、前記各構造単位を与える化合物を出発原料として用いて、加水分解縮合反応させることにより得ることができる。具体的には、例えば、前記出発原料を有機溶剤中に溶解し、この溶液中に水を断続的に或いは連続的に添加して、加水分解縮合反応させることにより調製することができる。このとき、触媒は、予め有機溶剤中に溶解又は分散させておいてもよく、添加される水中に溶解又は分散させておいてもよい。また、加水分解縮合反応を行うための温度は、通常、0～100℃である。

尚、ポリシロキサン（A）を調製する際においては、（1）出発原料である各化合物の混合物を加水分解縮合反応させてもよいし、（2）各化合物の加水分解物及びその縮合物のうちの少なくとも一方や、選択された化合物の混合物の加水分解物及びその縮合物のうちの少なくとも一方を用いて、加水分解縮合反応又は縮合反応させてもよい。

[0040] 前記加水分解縮合反応を行うための水としては、特に限定されないが、イオン交換水を用いることが好ましい。また、前記水は、原料として用いられる化合物のアルコキシ基1モル当たり0.25～3モル、好ましくは0.3～2.5モルとなる量で用いられる。上述の範囲の量で水を用いることにより、形成される塗膜の均一性が低下するおそれがなく、且つ、組成物の保存安定性が低下するおそれが少ない。

[0041] 前記有機溶剤としては、この種の用途に使用される有機溶剤であれば特に限定されないが、重合反応の制御の点から、例えば、メタノール、エタノール

ル、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、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ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ*i s o*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエタノール、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系溶媒が好適に用いることができる。

[0042] 前記触媒としては、この種の用途に使用される触媒であれば特に限定されないが、例えば、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基等が挙げられる。これらの中でも有機酸や有機塩基が生産性の点から好適に用いることができる。

[0043] 前記有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、ミキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、*p*-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸等が挙げられる。

また、前記無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸等が挙げられる。

[0044] 前記有機塩基としては、例えば、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセン、テトラメチ

ルアンモニウムヒドロオキシド等が挙げられる。

また、前記無機塩基としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。

[0045] これらの触媒のなかでも、金属キレート化合物、有機酸、無機酸が好ましく、チタンキレート化合物、有機酸が特に好ましい。

これらの触媒は、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。

[0046] また、触媒の使用量は、原料化合物の合計100質量部に対して、0.001~10質量部であることが好ましく、より好ましくは0.01~10質量部である。

[0047] また、加水分解縮合反応を行った後には、例えば、メタノール、エタノール等の低級アルコール類等の反応副生成物の除去処理を行うことが好ましい。これにより、前記有機溶剤の純度が高くなるため、優れた塗布性を有し、しかも、良好な保存安定性を有する組成物を得ることができる。

反応副生成物の除去処理の方法としては、加水分解物又はその縮合物の反応が進行しない方法であれば特に限定されず、例えば、反応副生成物の沸点が前記有機溶剤の沸点より低いものである場合には、減圧によって留去することができる。

[0048] また、前記ポリシロキサン(A)は、本発明の樹脂組成物に、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。

[0049] (2) 有機溶剤(B)

有機溶剤(B)としては、前記ポリシロキサン(A)を溶解するものであれば、特に限定されないが、例えば、脂肪族炭化水素系溶剤、芳香族炭化水素系溶剤、モノアルコール系溶剤、多価アルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、エステル系溶剤、含窒素系溶剤及び含硫黄系溶剤等が挙げられる。これらなかでも、樹脂組成物中での前記ポリシロキサン(A)の安定性の点から、プロピレングリコール-1-プロピルエーテル、プロピレングリコール-1-エチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエ

ーテル、エタノール、イソプロパノール及びブタノール等のモノアルコール類が好ましい。

尚、これらの有機溶剤（B）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。

[0050] （3）他の成分（i）

（3-1）酸発生化合物

本発明の樹脂組成物には、前記ポリシロキサン及び有機溶剤以外に、紫外光の照射及び／又は加熱により酸を発生する酸発生化合物（以下、単に「酸発生剤」ともいう。）が含まれていてもよい。

このような酸発生剤を含有する場合には、レジストを露光することにより、又は露光後に加熱することにより、シリコン含有膜中に酸が発生し、該シリコン含有膜とレジスト膜との界面に酸が供給される。その結果、レジスト膜のアルカリ現像処理において、解像度及び再現性に優れたレジストパターンを形成することができる。

前記酸発生剤としては、加熱処理を行うことにより酸を発生する化合物（以下「潜在性熱酸発生剤」ともいう。）及び紫外光照射処理を行うことにより酸を発生する化合物（以下「潜在性光酸発生剤」ともいう。）が挙げられる。

[0051] 前記潜在性熱酸発生剤は、通常50～450℃、好ましくは200～350℃に加熱することにより酸を発生する化合物である。

この潜在性熱酸発生剤としては、例えば、スルホニウム塩、ベンゾチアゾリウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等のオニウム塩等、例えば、特開2008-170984号公報や特開2008-3624号公報に記載の潜在性熱酸発生剤を挙げることができる。これらの中でも、取り扱いの点から4-アセトフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジメチルー4-（ベンジルオキシカルボニルオキシ）フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジメチルー4-（ベンゾイルオ

キシ) フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジメチルー  
 4- (ベンゾイルオキシ) フェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネ  
 ート、ジメチルー3-クロロ-4-アセトキシフェニルスルホニウム ヘキ  
 サフルオロアンチモネート等のアルキルスルホニウム塩；ベンジル-4-ヒ  
 ドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベ  
 ンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホス  
 フェート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウム ヘキサフ  
 ルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシフェニルメチルスルホニウ  
 ム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-2-メチルー4-ヒドロキ  
 シフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジ  
 ル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオ  
 ロアルセネート、4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルス  
 ルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、ベンゾイントシレート、2-ニ  
 トロベンジルトシレート等のベンジルスルホニウム塩；

[0052] ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアン  
 チモネート、ジベンジル-4-ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフ  
 ルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルジベンジルスルホニウム ヘ  
 キサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-メトキシフェニルスルホニ  
 ウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-3-クロロ-4-ヒド  
 ロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジベンジ  
 ル-3-メチルー4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニルスルホニウム  
 ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシベンジル-4-  
 ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート等のジベン  
 ジルスルホニウム塩；p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチル  
 スルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、p-ニトロベンジル-4-  
 ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、  
 p-クロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサ  
 フルオロホスフェート、p-ニトロベンジル-3-メチルー4-ヒドロキシ



フェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、3, 5-ジクロロベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、*o*-クロロベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート等の置換ベンジルスルホニウム塩；等のスルホニウム塩が好ましい。

[0053] また、前記潜在性光酸発生剤は、通常1～100mJ、好ましくは10～50mJの紫外光照射により酸を発生する化合物である。この光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩系光酸発生剤類、ハロゲン含有化合物系光酸発生剤類、スルホン酸化合物系光酸発生剤類等を用いることができる。これらの中でも、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ピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ $n$ -ブタンスルホネート、ビス(4-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、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ヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ $n$ -ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート等のオニウム塩系光酸発生剤類が、ポリシロキサン(A)や有機溶剤(B)との相溶性の点から好適に用いることができる。

尚、これらの酸発生剤は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。

[0054] 前記酸発生剤の含有量は、通常、ポリシロキサン(A)の固形分100質量部に対して、0.01～10質量部である。

[0055] (4) 他の成分(i i)

また、本発明の樹脂組成物には、更に、形成される塗膜の均一性及び保存安定性の向上を図るため $\beta$ -ジケトンが含まれていても良い。更に、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤等の成分が含まれていてもよい。

## [0056] [3] パターン形成方法

本発明のパターン形成方法は、(1) 被加工基板上に、シリコン含有膜中のシリコン原子と炭素原子の質量比が、シリコン原子/炭素原子=2~12であるシリコン含有膜を形成する工程〔以下、「工程(1)」ともいう〕と、(2) 前記シリコン含有膜上に、被形状転写層を形成し、微細パターンを有するスタンプで、前記被形状転写層に微細パターンを転写し、レジストパターンを形成する工程〔以下、「工程(2)」ともいう〕と、(3) 前記レジストパターンをマスクとして、前記シリコン含有膜及び前記被加工基板をドライエッチングして前記被加工基板にパターンを形成する工程〔以下、「工程(3)」ともいう〕と、を備える。

本発明のパターン形成方法によれば、シリコン含有膜の耐酸素アッシング(耐酸素エッチング)性に優れているため、ドライエッチングプロセスにおいて、被加工基板にパターンを再現性よく忠実に転写することができる。

## [0057] 工程(1)

前記工程(1)では、前述の樹脂組成物を塗布する方法、化学気相成長法、物理蒸着法、分子線エピタキシー法等を用いて、被加工基板(図1の符号10)上にシリコン含有膜(図1の符号20)を形成する。これにより、被加工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。

[0058] 前記被加工基板としては、例えば、酸化シリコン、窒化シリコン、酸窒化シリコン、ポリシロキサン等の絶縁膜、以下、全て商品名で、ブラックダイヤモンド〔AMAT社製〕、シルク〔ダウケミカル社製〕、LKD5109〔JSR社製〕等の低誘電体絶縁膜で被覆したウェハ等の層間絶縁膜を使用することができる。また、この被加工基板としては、配線溝(トレンチ)、プラグ溝(ビア)等のパターン化された基板を用いてもよい。

[0059] また、前記被加工基板には、予めレジスト下層膜(本発明の樹脂組成物を用いて得られるシリコン含有膜とは異なる他のレジスト下層膜)が形成されていてもよい。

このレジスト下層膜は、レジストパターン形成において、シリコン含有膜及び／又はレジスト被膜が有する機能を更に補ったり、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、 $CF_4$ 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。

[0060] 前記レジスト下層膜は、「NFC HM8005」〔JSR社製〕等の商品名で市販されている材料等を用いて形成することができる。

[0061] 前記レジスト下層膜の形成方法は特に限定されないが、例えば、前述のレジスト下層膜形成用の材料を被加工基板上に、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。

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、電子線、ガンマ線、分子線、イオンビーム等が挙げられる。

また、塗膜を加熱する際の温度は、特に限定されないが、 $90\sim 550^{\circ}C$ であることが好ましく、より好ましくは $90\sim 450^{\circ}C$ 、更に好ましくは $90\sim 300^{\circ}C$ である。

また、前記レジスト下層膜の膜厚は特に限定されないが、 $100\sim 20000\text{nm}$ であることが好ましい。

[0062] また、工程（１）におけるシリコン含有膜の形成方法及び膜厚は、それぞれ、前述の説明（「〔１〕シリコン含有膜」における説明）をそのまま適用することができる。

[0063] 工程（２）

工程（２）は、前記シリコン含有膜（図１の符号２０）上に、被形状転写層（図１の符号３０）を形成し、微細パターンを有するスタンプ（図１の符号４０）で、被形状転写層に微細パターンを転写し、レジストパターン（図１の符号３１）を形成する工程である。工程（２）では、通常、スタンプの凹凸パターン（図１の符号４１）を被形状転写層に圧接することで、被形状転写層に微細パターンを転写し、レジストパターン形成する。

前記圧接の際の圧力は特に限定されないが、通常、0.1 MPa以上（100 MPa以下）である。この圧力は0.1～50 MPaが好ましく、0.1～30 MPaがより好ましく、0.1～20 MPaが特に好ましい。

更に、圧接する時間は特に限定されないが、通常、1秒以上（600秒以下）である。この圧接時間は1～300秒が好ましく、1～180秒がより好ましく、1～120秒が特に好ましい。

[0064] また、前記パターン形成工程で転写形成された凹凸パターン（レジストパターン）を硬化させる硬化工程を更に備えることができる。即ち、前記微細パターンが転写形成された層を硬化する硬化工程を更に備えていてもよい。本方法によれば、この硬化工程を備える場合には特に「レジストパターンとシリコン含有膜との密着性」を向上させることができる。

この硬化工程は、パターン形成工程の後に行ってもよく、パターン形成工程と同時に行ってもよい。パターン形成工程と同時に行う場合、圧接状態のスタンプ自体及び／又は凹凸パターンが転写形成された被形状転写層に対して加熱や放射線照射等を行うことができる。

[0065] 硬化工程を備える場合、硬化はどのように行ってもよく、露光による硬化であってもよく、加熱による硬化であってもよく、その他の方法による硬化であってもよい。この硬化方法は、被形状転写層を構成する被形状転写層用組成物の特性により適宜の方法を選択することが好ましい。

即ち、例えば、被形状転写層用組成物に含まれる化合物自体が感放射線性硬化特性を有する場合（即ち、光硬化性化合物である場合）には、露光により硬化を行うことができる。また、前記化合物自体が熱硬化特性を有する場合（即ち、熱硬化性化合物である場合）には、加熱により硬化を行うことができる。更に、前記化合物自体が感度を有さない場合には、硬化促進剤を用い、この硬化促進剤の特性に合わせて露光及び／又は加熱等を行うことにより被形状転写層の硬化を行うことができ、結果として、微細パターンを被形状転写層の表面に固定することができる。

尚、前記化合物とは、低分子量体（式量100以下）や、オリゴマー（ゲ

ルパーミエーションカラムクロマトグラフィーによるポリスチレン換算の重量平均分子量が1000以下。以下、単に「重量平均分子量」ともいう)や、高分子量体(重量平均分子量が1000より大きい)を包括するものである。

[0066] これらのなかでは、光を用いた光リソグラフィーを用いた方法であることが好ましく、特に被形状転写層用組成物が、前記化合物と、この化合物を硬化させるための光硬化促進剤(感放射線性酸発生剤等)とを含有し、この光硬化促進剤が露光されることにより、前記化合物が硬化されるものであることが好ましい。即ち、本発明のパターン形成方法は光ナノインプリントリソグラフィー方法であることが好ましい。

また、放射線硬化を行う場合、用いる放射線種は特に限定されず、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線等の荷電粒子線等の放射線{ArFエキシマレーザー(波長193nm)或いはKrFエキシマレーザー(波長248nm)等を含む}を用いることができる。また、露光は被形状転写層の全面に行ってもよく、一部領域にのみ行ってもよい。更に、スタンプを除去した後に露光を行ってもよく、透光性を有するスタンプ上からスタンプを透過させて露光を行ってもよい。

[0067] 更に、熱硬化を行う場合、加熱雰囲気及び加熱温度等は特に限定されないが、例えば、不活性雰囲気下又は減圧下で30~200℃で加熱することができ、更には50~170℃で加熱することができる。この加熱においては、ホットプレート、オーブン、ファーネス等を用いることができる。また、この加熱は、前記露光後に又は露光と共に併用することもできる。露光と併用した場合には、露光後の被膜に含まれる化合物の架橋反応をより円滑に進行させることができる。更に、パターン形成工程と同時に行う場合にはスタンプ自体を加熱して間接的にパターン膜を加熱することで熱硬化させることもできる。

[0068] 前記「被形状転写層」は、スタンプの凹凸パターンが転写形成されて微細パターンが形成される層である。この被形状転写層は、微細パターンが転写

形成されて、微細パターンを有するパターン膜（図1の符号31及び符号32）となる層である。この微細パターンが形成されたパターン膜は、例えば、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAM等の半導体素子の層間絶縁膜用膜、半導体素子製造時におけるレジスト膜等として利用することができる。

[0069] 被形状転写層を構成する成分は特に限定されないが、通常、硬化可能な化合物が含有される。被形状転写層を構成する化合物としては、（メタ）アクリル系の化合物、エポキシ系化合物、ビニルエーテル系化合物、オキセタン系化合物、ビニル系化合物等が挙げられる。

[0070] 前記化合物自体が感放射線性硬化特性及び／又は熱硬化特性を有さない場合には、被形状転写層には前記化合物以外に、硬化促進剤を含有できる。硬化促進剤としては、感放射線性硬化促進剤及び熱硬化促進剤が挙げられる。これらのうちでは感放射線性硬化促進剤が好ましい。感放射線性硬化促進剤は、前記化合物を構成する構成単位によって適宜選択できる。即ち、例えば、光酸発生剤、光塩基発生剤、光ラジカル発生剤及び光増感剤等が挙げられる。これらの感放射線性硬化促進剤は1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0071] その他、被形状転写層は、酸拡散抑制剤（アミン類等）、界面活性剤等を含有することができる。更に、この被形状転写層を形成する被形状転写層用組成物には、これらの成分以外に、溶剤等を含有することができる。

被形状転写層を、被形状転写層用組成物を用いて形成する方法は特に限定されず、基板上に回転塗布、流延塗布、ロール塗布及びその他の方法により直接的に形成してもよく、予め他の場所に形成した被膜を乾燥させてシート化し、必要な大きさに裁断したうえでシール様に基板上に貼り付けて被形状転写層としてもよく、更にその他の方法を用いてもよい。被形状転写層の厚さは特に限定されないが、通常、1nm～1000nm以下である。

[0072] 工程（3）

工程（3）では、工程（2）にて形成したレジストパターン（図1の符号

31) をマスク（エッチングマスク）として、残渣（図1の符号32）、シリコン含有膜（図1の符号20）及び被加工基板（図1の符号10）をドライエッチングしてパターン（図1の符号11）を形成する。

具体的には、例えば、図1の（d）、（e）、（f）に示すように、前記レジストパターンをマスクとして、シリコン含有膜をドライエッチングし、その後、ドライエッチングされたシリコン含有膜パターン（図1の符号21）をマスクとして、被加工基板をドライエッチングすることにより、所定のパターン（図1の符号11）を形成することができる。また、前記（e）の工程を設けず、前記レジストパターンをマスクとして、シリコン含有膜及び被加工基板を連続してドライエッチングすることにより、所定のパターン（図1の符号11）を形成することもできる。尚、レジスト下層膜が形成された被加工基板を用いた場合には、シリコン含有膜及び被加工基板と共にレジスト下層膜もドライエッチングする。

[0073] 前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、 $O_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 等の酸素原子を含むガス、 $He$ 、 $N_2$ 、 $Ar$ 等の不活性ガス、 $Cl_2$ 、 $BCl_4$ 等の塩素系ガス、 $H_2$ 、 $NH_4$ のガス等を使用することができる。尚、これらのガスは混合して用いることもできる。

[0074] 本発明のパターン形成方法では、上述の工程（1）～（3）を適宜行うことにより、所定の基板加工用のパターンを形成することができる。更には、被加工基板にパターンを再現性よく忠実に転写することができる。

## 実施例

[0075] 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。尚、実施例、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。

[0076] [1] 重合体 [ポリシロキサン (A)] の合成

後述の各合成例においては、下記構造の単量体を用いて、重合体の合成を

行った。

化合物 (M-1) ; テトラメトキシシラン

化合物 (M-2) ; メチルトリメトキシシラン

化合物 (M-3) ; 3-エチル-3-(トリメトキシシリルプロポキシメ  
チル) オキセタン

化合物 (M-4) ; (3-グリシドキシプロピル) トリメトキシシラン

化合物 (M-5) ; フェニルトリメトキシシラン

化合物 (M-6) ; トリルトリメトキシシラン

化合物 (M-7) ; 3-(トリメトキシシリル) プロピルメタクリレート

化合物 (M-8) ; エチルトリメトキシシラン

化合物 (M-9) ; 2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリ  
メトキシシラン

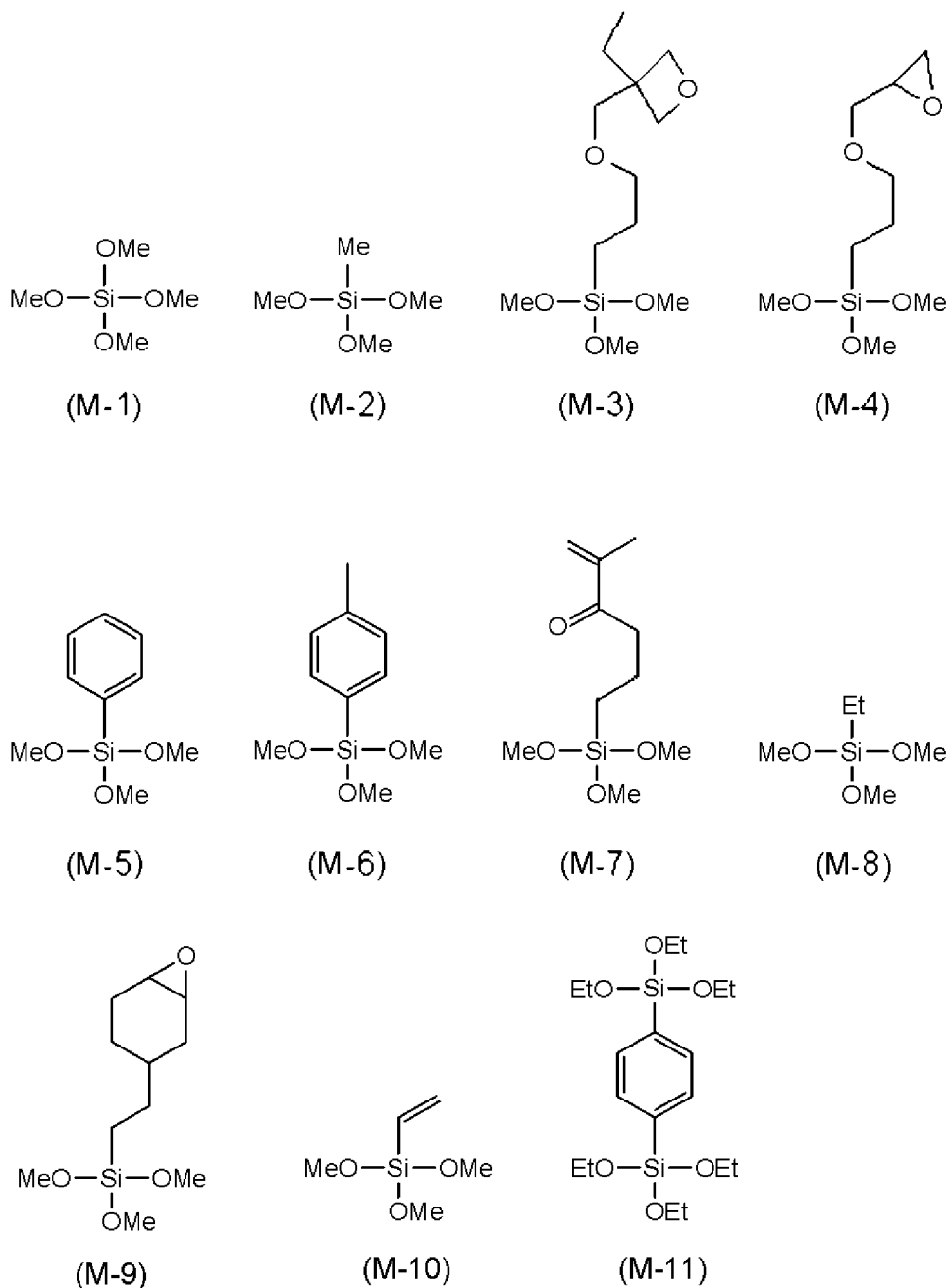
化合物 (M-10) ; ビニルトリメトキシシラン

化合物 (M-11) ; 1, 4-ビス(トリエトキシシリル) ベンゼン

[0077]



[化5]



尚、式中の「Me」はメチル基を示し、「Et」はエチル基を示し、「Ph」はフェニル基を示す。

[0078] 合成例 1 [ポリシロキサン (A-1) の合成]

シュウ酸 0.45 g を水 21.6 g に加熱溶解させて、シュウ酸水溶液を調製した。その後、テトラメトキシシラン〔前記式 (M-1)〕 12.2 g、メチルトリメトキシシラン〔前記式 (M-2)〕 2.7 g、及びプロピレ

ングリコール-1-エチルエーテル53.5gを入れたフラスコに、冷却管と、調製したシュウ酸水溶液を入れた滴下ロートをセットした。次いで、オイルバスにて60°Cに加熱した後、シュウ酸水溶液をゆっくり滴下し、60°Cで4時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷してからエバポレーターにセットし、反応により生成したメタノールを除去して樹脂溶液41gを得た。この樹脂溶液中における固形分をポリシロキサン(A-1)とする。固形分の重量平均分子量(Mw)は1800であった。

[0079] 尚、本実施例における重量平均分子量(Mw)の測定は、下記の方法により行った。

<重量平均分子量(Mw)の測定>

東ソー社製のGPCカラム(商品名「G2000HXL」2本、商品名「G3000HXL」1本、商品名「G4000HXL」1本)を使用し、流量:1.0mL/分、溶出溶剤:テトラヒドロフラン、カラム温度:40°C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(GPC)により測定した。

[0080] 合成例2 [ポリシロキサン(A-2)の合成]

テトラメチルアンモニウムヒドロキシド3.65gを水10.94g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14.59g、水4.53g、及びメタノール40gを入れたフラスコに、冷却管と、テトラメトキシシラン[前記式(M-1)]1.5g、メチルトリメトキシシラン[前記式(M-2)]12.3g、及びメタノール50gを入れた滴下ロートをセットした。次いで、オイルバスにて60°Cに加熱した後、モノマーメタノール溶液をゆっくり滴下し、50°Cで2時間反応させた。反応終了後、反応溶液の入ったフラスコを放冷した。

その後、無水マレイン酸5.10gを、水18.72g、及びメタノール18.72gに溶解させて別途調製したマレイン酸メタノール溶液42.54gに対し、上述のように放冷した反応液を滴下し、30分間攪拌した。4

ーメチルー２ーペンテノン 50 g を添加してからエバポレーターにセットし、反応溶剤及び反応により生成したメタノールを除去して４ーメチルー２ーペンテノン樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液を分液ロートへ移してから、水 40 g を添加して 1 回目の水洗を行い、水 20 g を添加して 2 回目の水洗を行った。その後、分液ロートよりフラスコへ移した４ーメチルー２ーペンテノン樹脂溶液に、プロピレングリコールー１ーエチルエーテル 50 g を添加してからエバポレーターにセットし、４ーメチルー２ーペンテノンを除去して樹脂溶液 39 g を得た。この樹脂溶液中における固形分をポリシロキサン（A-2）とする。

[0081] 合成例 3～14 [ポリシロキサン（A-3）～（A-14）の合成]

＜ポリシロキサン（A-3）、（A-4）、（A-7）、（A-9）、（A-10）、及び（A-12）～（A-14）＞

表 1 に示す各単量体を、表 1 に示す配合量で用いた以外は、合成例 1 と同様の手法にて、ポリシロキサン（A-3）、（A-4）、（A-7）、（A-9）、（A-10）、及び（A-12）～（A-14）を合成した。

＜ポリシロキサン（A-5）、（A-6）、（A-8）及び（A-11）＞

表 1 に示す各単量体を、表 1 に示す配合量で用いた以外は、合成例 2 と同様の手法にて、ポリシロキサン（A-5）、（A-6）、（A-8）及び（A-11）を合成した。

[0082] 尚、前述の合成例 2～14 において得られた樹脂溶液における単量体の使用量及び固形分の重量平均分子量（M<sub>w</sub>）を、合成例 1 と同様に測定し、それらの結果を表 1 にまとめて示す。また、表 1 には、各単量体の使用量により求められる樹脂組成（理論値、単位：モル%）を併記した。

[0083]

[表1]

表 1

	ポリシロキサン	使用 モノマー	使用量 (g)	樹脂組成 (モル%)	Mw
合成例1	A-1	M-1	12.2	80	1800
		M-2	2.7	20	
合成例2	A-2	M-1	1.5	10	2500
		M-2	12.3	90	
合成例3	A-3	M-1	10.7	70	1500
		M-2	3.8	28	
		M-3	0.6	2	
合成例4	A-4	M-1	10.7	70	1500
		M-2	3.8	28	
		M-4	0.5	2	
合成例5	A-5	M-1	9.1	60	4000
		M-2	4.1	33	
		M-5	1.4	7	
合成例6	A-6	M-1	9.1	60	3500
		M-2	4.8	35	
		M-6	1.1	5	
合成例7	A-7	M-1	10.7	70	1300
		M-2	3.8	28	
		M-7	0.5	2	
合成例8	A-8	M-1	9.1	60	3900
		M-2	4.0	29	
		M-5	1.0	5	
		M-7	1.5	6	
合成例9	A-9	M-2	13.6	100	1500
合成例10	A-10	M-8	15.0	100	1500
合成例11	A-11	M-2	6.8	50	3200
		M-7	12.4	50	
合成例12	A-12	M-1	13.7	90	4000
		M-2	0.7	5	
		M-9	1.2	5	
合成例13	A-13	M-1	12.9	85	3000
		M-2	0.7	5	
		M-10	1.9	10	
合成例14	A-14	M-1	12.2	80	3000
		M-2	1.8	13	
		M-11	2.2	7	

## [0084] [2] シリコン含有膜の製造

## &lt;実施例1&gt;

表2に示すように、前述の各合成例で得られたポリシロキサン (A-1)

10. 9部を、溶剤（B-1）73.5部、溶剤（B-2）15.6部に溶解させた後、この溶液を孔径0.2 $\mu$ mのフィルターでろ過して、実施例1に用いる樹脂組成物を得た。この樹脂組成物をシリコンウェハの表面に、スピンコーターを用いて、回転数2000rpm、20秒間の条件で塗布し、その後250°Cのホットプレート上で60秒間乾燥させることにより実施例1の膜厚45nmのシリコン含有膜を得た。

[0085] <実施例2～13及び比較例1～2>

表2に示す各成分を、表2に示す配合量で用いた以外は、実施例1と同様の手法にて、実施例2～13及び比較例1～2のシリコン含有膜を形成した。

[0086] 尚、表2における溶剤（B）、及び酸発生剤（C）の詳細は以下のとおりである。

（B-1）：プロピレングリコール-1-プロピルエーテル

（B-2）：プロピレングリコール-1-エチルエーテル

（C-1）：トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンサルホネート

[0087] また、各実施例におけるシリコン含有膜中に含まれるシリコン原子と炭素原子との質量比（シリコン原子/炭素原子）、及び、シリコン含有膜中の全原子の質量の合計を100質量%とした場合における、シリコン原子の含有量（質量%）を下記の方法により測定し、算出した。それらの結果を表2に併記する。

<測定方法>

得られたシリコン含有膜を削りとり、炭素原子及びシリコン原子等の含有量を、有機元素分析装置（ジェイ・サイエンス社製、型番「CHNコーダーJM10」）を用いて測定した。

[0088]

[表2]

表 2

	ポリシロキサン [種類(部)]	溶媒 [種類(部)]	酸発生剤 [種類(部)]	シリコン原子/炭素原子 (質量比)	シリコン原子 の含有量 (質量%)
実施例1	A-1 (10.9)	B-1 (73.5) B-2 (15.6)	—	11.7	46
実施例2	A-2 (10.4)	B-1 (73.5) B-2 (16.1)	—	2.6	42
実施例3	A-3 (9.9)	B-1 (73.5) B-2 (16.6)	—	5.1	43
実施例4	A-4 (13.3)	B-1 (73.5) B-2 (13.2)	—	5.8	44
実施例5	A-5 (9.4)	B-1 (73.5) B-2 (17.1)	—	3.6	41
実施例6	A-6 (10.7)	B-1 (73.5) B-2 (15.8)	—	3.3	41
実施例7	A-7 (13.4)	B-1 (73.5) B-2 (13.1)	—	5.6	44
実施例8	A-8 (13.8)	B-1 (73.5) B-2 (12.7)	—	2.3	39
実施例9	A-1 (10.4) A-9 (0.5)	B-1 (73.1) B-2 (16.0)	—	9.9	45
実施例10	A-2 (9.8) A-9 (0.5)	B-1 (73.1) B-2 (16.5)	C-1 (0.01)	2.5	42
実施例11	A-12 (11.1)	B-1 (73.5) B-2 (15.4)	—	5.2	43
実施例12	A-13 (12.2)	B-1 (73.5) B-2 (14.3)	—	9.4	45
実施例13	A-14 (11.2)	B-1 (73.5) B-2 (15.3)	—	4.6	43
比較例1	A-10 (12.0)	B-1 (73.5) B-2 (14.5)	—	1.2	35
比較例2	A-11 (11.2)	B-1 (73.5) B-2 (15.3)	—	0.6	24

[0089] [3] シリコン含有膜（実施例1～13及び比較例1～2）の評価

前述のようにして得られた実施例1～13及び比較例1～2の各シリコン

含有膜について、以下の各種評価を行った。それらの結果を表3に示す

[0090] (1) 密着性

各シリコン含有膜上に、被形状転写層用組成物（商品名「TAK-01」〔東洋合成（株）製〕）を、バーコーター（番号2）で塗布し膜厚600nmの被形状転写膜を得た。その後、350nmライン/350nmスペース（アスペクト比：1）のパターンを有するスタンプで被形状転写膜を圧接（1. 5MPa、15秒）した。その後、LEDランプ（波長：375nm、2. 5mW/cm<sup>2</sup>、40mJ/cm<sup>2</sup>）を用いて光照射（15秒）を行った後、前記スタンプを剥離し、レジストパターンを得た。得られたレジストパターンの形状について、SEM（日立ハイテクフィールドディング社製、商品名「S-4800」）を用いて、倍率15万倍、目視にて評価を行った。尚、評価基準は、以下の通りである。

○：レジストパターンが剥離していない場合

×：レジストパターンが剥離している場合

[0091] (2) レジストの染み込み

各シリコン含有層膜上に、被形状転写層用組成物（商品名「TAK-01」〔東洋合成（株）製〕）を塗布し、バーコーター（番号2）で塗布した後、アセトンで1分間洗浄した。その後、シリコン含有膜に染みこんだ被形状転写層用組成物の量を、膜厚計（商品名「M-2000」、J. A. Woollam社製）にて測定した。

そして、その膜厚をレジストの染み込みとして算出し、その値が10Å以下である場合を「○」、10Åを超える場合を「×」として評価した。

[0092] (3) 耐酸素アッシング性

各シリコン含有膜を、エッチング装置「EXAM」（神鋼精機社製）を用いて、300Wで15秒間酸素アッシング処理を行い、処理前のシリコン含有膜の膜厚と処理後のシリコン含有膜の膜厚との差を算出した。両者の差が5nm以下である場合は、良好なシリコン含有膜であり、評価を「○」とした。一方、この差が5nmを超える場合を「×」とした。

[0093] [表3]

表 3

	実施例													比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
染み込み耐性 (膜厚増加幅/A)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐酸素アッシング性 (膜厚変化幅/nm)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	1	4	2	2	2	2	2	2	3	4	1	2	1	8	11	22

産業上の利用可能性

[0094] 表3から明らかなように、実施例1～13のシリコン含有膜は、これらの



シリコン含有膜上で形成されたレジストパターンとの密着性に優れており、被形状転写層がシリコン含有膜に染み込む量が少なく、更に、耐酸素アッシング性に優れていることが分かった。よって、本発明のシリコン含有膜は、ナノインプリントリソグラフィ法において用いられる多層レジストプロセス用のシリコン含有膜として好適に用いることが可能である。

### 符号の説明

- [0095] 10 ; 被加工基板  
11 ; 本願パターン形成方法によって得られるパターン  
20 ; シリコン含有膜  
21 ; シリコン含有膜パターン  
30 ; 被形状転写層  
31 ; レジストパターン  
32 ; 残渣  
40 ; スタンパ  
41 ; 凹凸パターン

## 請求の範囲

- [請求項1] 1. 被加工基板上に、シリコン含有膜中のシリコン原子と炭素原子の質量比が、シリコン原子/炭素原子=2~12であるシリコン含有膜を形成する工程と、
2. 前記シリコン含有膜上に、被形状転写層を形成し、微細パターンを有するスタンプで、前記被形状転写層に微細パターンを転写し、レジストパターンを形成する工程と、
3. 前記レジストパターンをマスクとして、前記シリコン含有膜及び前記被加工基板をドライエッチングして前記被加工基板にパターンを形成する工程と、を備えることを特徴とするナノインプリントリソグラフィにおけるパターン形成方法。
- [請求項2] 前記シリコン含有膜中の全原子の質量を100質量%とするとき、シリコン原子の含有量が36~47質量%である請求項1に記載のパターン形成方法。
- [請求項3] 前記シリコン含有膜が、シリコン原子、炭素原子及び酸素原子を含有する請求項1又は2に記載のパターン形成方法。
- [請求項4] 1. 被加工基板上にシリコン含有膜を形成する工程と、
2. 前記シリコン含有膜上に、被形状転写層を形成し、微細パターンを有するスタンプで、前記被形状転写層に微細パターンを転写し、レジストパターンを形成する工程と、
3. 前記レジストパターンをマスクとして、前記シリコン含有膜及び前記被加工基板をドライエッチングして前記被加工基板にパターンを形成する工程と、を備えるナノインプリントリソグラフィにおけるパターン形成方法に用いられるシリコン含有膜であって、
- 前記シリコン含有膜中のシリコン原子と炭素原子の質量比が、シリコン原子/炭素原子=2~12であることを特徴とするシリコン含有膜。
- [請求項5] 請求項4に記載のシリコン含有膜を形成するための樹脂組成物であ

って、

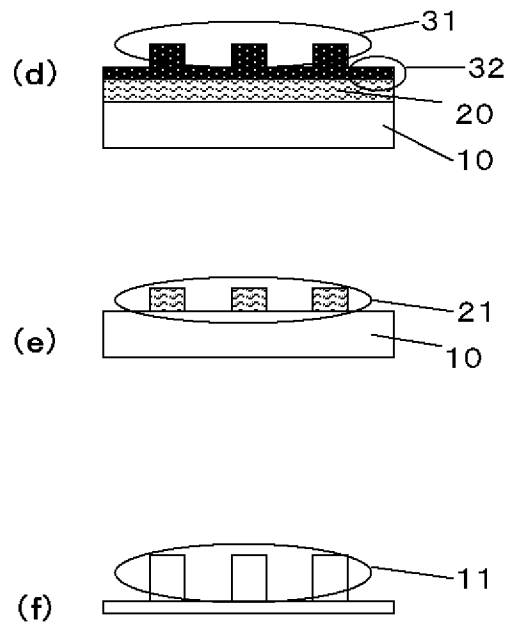
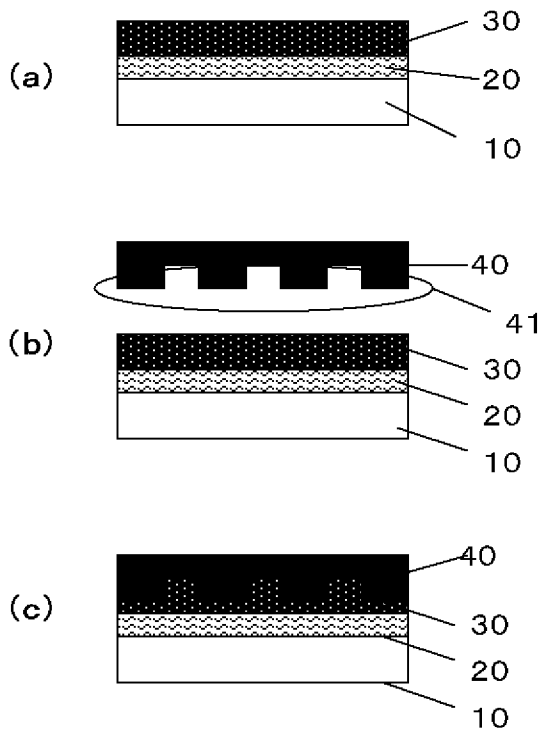
前記樹脂組成物は、下記式（1）に示す化合物を加水分解して得られる構造単位を有する樹脂を含有することを特徴とする樹脂組成物。

[化1]



（式中、Xはアルコキシ基又はハロゲン原子を示す。但し、4つのアルコキシ基又は4つのハロゲン原子の種類は、同一であってもよいし、異なってもよい。）

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/050354

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01L21/027(2006.01) i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/027

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
Y	JP 2008-003624 A (JSR Corp.), 10 January 2008 (10.01.2008), entire text (particularly, claims 1 to 5; paragraphs [0001] to [0007]) & EP 1045290 A2 & US 6576393 B1	1-5
Y	JP 2006-310565 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 November 2006 (09.11.2006), entire text (particularly, paragraphs [0049] to [0063]) (Family: none)	1-5
Y	JP 2008-170984 A (JSR Corp.), 24 July 2008 (24.07.2008), entire text (particularly, claims 1 to 4; paragraphs [0001] to [0007]) & EP 1045290 A2 & US 6576393 B1	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 February, 2010 (01.02.10)

Date of mailing of the international search report  
16 February, 2010 (16.02.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/050354

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-356854 A (JSR Corp.), 26 December 2000 (26.12.2000), entire text (particularly, claims 1 to 6; paragraphs [0001] to [0006]) & EP 1045290 A2 & US 6576393 B1	1-5
Y	JP 2006-310566 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 November 2006 (09.11.2006), entire text (particularly, paragraph [0031]) (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/027 (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. H01L21/027

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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
Y	JP 2008-003624 A (JSR株式会社) 2008.01.10, 全文 (特に請求項 1-5, 段落【0001】 - 【0007】 参照) & EP 1045290 A2 & US 6576393 B1	1-5
Y	JP 2006-310565 A (旭硝子株式会社) 2006.11.09, 全文 (特に段落【0049】 - 【0063】 参照) (ファミリーなし)	1-5

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、一般的な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

01.02.2010

国際調査報告の発送日

16.02.2010

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 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)

佐藤 海

2M

3806

電話番号 03-3581-1101 内線 3274

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
Y	JP 2008-170984 A (J S R株式会社) 2008.07.24, 全文 (特に請求項 1-4, 段落【0001】 - 【0007】 参照) & EP 1045290 A2 & US 6576393 B1	1-5
Y	JP 2000-356854 A (J S R株式会社) 2000.12.26, 全文 (特に請求項 1-6, 段落【0001】 - 【0006】 参照) & EP 1045290 A2 & US 6576393 B1	1-5
Y	JP 2006-310566 A (旭硝子株式会社) 2006.11.09, 全文 (特に段落【0031】 参照) (ファミリーなし)	1-5